Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

170. BAND, 2. (SCHLUSS-)HEFT
MIT 18 ABBILDUNGEN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 9. NOVEMBER 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 170 **Inhaltsverzeichnis** (Schluß-)Heft 2

Originalabhandlungen Seite

Deshmukh, G. S., M. G. Bapat, E. Balakrishnan and M. C. Eshwar, Amperometric Determination of Metals Forming Normal Selenites 381

Fröhlich, F., Bestimmung kleiner Chromgehalte in Mineralen und Gesteinen mit Diphenylcarbazid. Mit 1 Textabbildung 383

Bode, H., und H. Fabian, Zur flammenphotometrischen Bestimmung der Elemente Gallium, Indium, Thallium. Mit 3 Textabbildungen 387

Hartkamp, H., Photometrische Bestimmung kleiner Eisenmengen mit Pyridin-2-aldoxim. Mit 5 Textabbildungen 399

Tannert, S., Über die Möglichkeiten einer geeichten Regulierung der Durchströmung bei gasanalytischen Stoffwechselversuchen. Mit 3 Textabbildungen 408

Lassner, E., R. Püschel und R. Scharf, Über die Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen. V. Exakte Schnellbestimmung geringer Mengen von Orthophosphat in Gegenwart von Sulfat 412

Wallraf, M., Universalgerät zur Schnellanalyse von Zementen. Mit 2 Textabbildungen 420

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras-5 (India)

Amperometric Determination of Metals Forming Normal Selenites

By

G. S. Deshmukh, M. G. Bapat, E. Balakrishnan and M. C. Eshwar

(Received December 12, 1958)

Earlier results[1] from these laboratories reported the use of sodium hypobromite as an oxidant for the amperometric determination of Se^{IV}. An extended application of this procedure for the estimation of metals forming normal selenites suggested itself. This was based on the quantitative precipitation of the metal selenites under appropriate conditions and the amperometric titration of excess selenious acid with hypobromite. Essentially the method is similar to that adopted in the precipitation of pyridine thiocyanate complexes of metals and the argentometric (Volhard's) titration of excess thiocyanate. The quantitative precipitation of *Hg* and *Ag* as normal selenites in a p_H range 6—8 by the addition of excess H_2SeO_3 to the aqueous solutions of their salts has already been investigated[2]. It has now been observed that under comparable and specific conditions *Pb* may also be precipitated as a normal selenite and that the titration of excess precipitant affords a simple and accurate method for the determination of the above three metals. The present communication describes this procedure in some detail.

Experimental

Approximately 0.06 M sodium hypobromite solution was prepared by adding 20 g of bromine to a solution of 12 g of sodium hydroxide in 500 ml water and making up to 2 litres as described by Kolthoff[4]. 0.1 N sodium arsenite solution was used for the amperometric standardization of the hypobromite. Selenious acid solution of desired molarity was obtained from an E. Merck sample recrystallised from alcohol and was standardized iodometrically and also amperometrically by hypobromite[1]. A simple form of amperometric titration unit as described by Kolthoff[4] was used with + 0.3 V as the impressed potential. Ag and Pb nitrate solutions were prepared from E. Merck (G.R.) sample and their metal ion contents were determined as usual by KCl and $K_2Cr_2O_7$. The strength of $Hg(NO_3)_2$ solution prepared from E. Merck HgO was determined by thiocyanate method[3].

Procedure. Silver selenite was precipitated by the addition of an excess of aqueous H_2SeO_3 solution to the silver nitrate solution. The final p_H of the supernatant solution after complete precipitation was between 7 and 8. The contents were made up to 250 ml and the precipitate was set aside for a few minutes. It was then filtered through a Whatman 42 dry paper; the first portion of the filtrate was rejected and aliquot of its subsequent portions was transferred to the titration

cell containing 10 ml of 0.6 M $NaHCO_3$ solution (p_H 8.3). The amperometric titration of this excess H_2SeO_3 against standardized NaOBr solution was then carried out as described earlier[1].

Essentially similar procedures were adopted in the precipitation of Hg^{2+} and Pb^{2+} as normal selenites and the amperometric titration of the excess selenious acid, except that the working p_H ranges in these cases were adjusted between 5—6.8 and 6—7 respectively.

Since Se^{IV} is oxidized smoothly to Se^{VI} according to the reaction: $NaOBr + SeO_3^{2-} = NaBr + SeO_4^{2-}$, the knowledge of the quantity of NaOBr required for excess H_2SeO_3 in each of the above precipitation process afforded an easy, rapid and accurate method for the quantitative determination of the metal ion concerned.

Results obtained over a fairly wide range of metal ion concentration have been returned in the Table.

Table. *Determination of Silver, Mercury, and Lead*

Amount of metal takem mg A	H_2SeO_3 soln. added ml	NaOBr soln. for 2ml H_2SeO_3 soln. ml	Strength of NaOBr soln. M	NaOBr soln. for excess H_2SeO_3 ml	Amont of metal found mg B	Difference ±(B-A) mg
			Silver			
10.90	2	21.00	9.59×10^{-3}	15.81	10.74	− 0.16
32.70	6	21.00	9.59×10^{-3}	47.28	32.54	− 0.16
54.50	10	15.95	1.263×10^{-2}	59.75	54.50	+ 0.01
65.40	12	12.30	1.653×10^{-2}	55.44	65.49	+ 0.09
87.20	20	15.95	1.263×10^{-2}	127.44	87.38	+ 0.18
			Mercury			
9.00	4	17.00	4.597×10^{-3}	24.20	9.05	+ 0.05
22.58	4	12.02	1.818×10^{-2}	17.92	22.34	− 0.24
45.16	8	12.02	1.818×10^{-2}	35.84	44.72	− 0.44
67.74	12	34.50	1.021×10^{-2}	173.75	68.46	+ 0.72
90.32	17	34.50	1.021×10^{-2}	248.60	91.28	+ 0.96
			Lead			
20.68	2	79.20	2.273×10^{-3}	35.70	20.48	− 0.20
41.56	2	79.20	2.273×10^{-3}	70.12	41.60	+ 0.04
62.04	6	79.20	2.273×10^{-3}	79.80	61.77	− 0.27
82.72	8	79.20	2.273×10^{-3}	140.50	83.28	+ 0.56
103.40	10	79.20	2.273×10^{-3}	174.40	104.50	+ 1.10

It is seen that as far as the sensitivity and accuracy of determination is concerned the above procedure is on par with that involving the formation of pyridine thiocyanate complexes of Ag, Hg and Pb.

Summary

A new procedure for the quantitative determination of Ag, Hg and Pb has been described. This is based on the precipitation, under appropriate conditions of their normal selenites and titrating amperometrically the

excess Se^{IV} against NaOBr after filtering the precipitate. In this respect the method is almost analogous to the volumetric determination of the above metals after precipitating their pyridine thiocyanate complexes.

Sincere thanks of the authors are due to Prof. S. S. JOSHI for kind interest in the work, and to the National Institute of Sciences of India for an award of a fellowship to one of them (M. G. B.).

References

[1] DESHMUKH, G. S., M. G. BAPAT, E. BALKRISHNAN and M. C. ESHWAR: Naturwissenschaften **45**, 129 (1958). — [2] DESHMUKH, G. S., and K. M. SANKARNARAYANAN: J. Sci. Res. (B.H.U.) **II**, 43 (1951/52). — J. Indian. chem. Soc. **29**, 527 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **140**, 68 (1953). — [3] KOLTHOFF, I. M., H. MENZEL and N. H. FURMAN: Volumetric Analysis, Vol. II p. 468 (1929). — [4] KOLTHOFF, I. M., W. STRICKS and L. MORREN: Analyst **78**, 405 (1953); of Z. analyt. Chem. **142**, 439 (1954).

Dr. G. S. DESHMUKH, Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras-5 (India)

Aus dem Mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Göttingen

Bestimmung kleiner Chromgehalte in Mineralen und Gesteinen mit Diphenylcarbazid

Von

FRIEDRICH FRÖHLICH

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 1. April 1959)

Die Untersuchungen über den Gehalt an Chrom in der Erdrinde werden fast ausschließlich spektralanalytisch durchgeführt. Daneben wird die empfindlichere und genauere colorimetrische Methode mit Diphenylcarbazid in der Geochemie vernachlässigt. Mit Diphenylcarbazid, das das empfindlichste Reagens zur Bestimmung von Chrom ist, können Spuren bis zu 1 μg Cr im Liter nachgewiesen werden. Im Folgenden soll beschrieben werden, wie diese Methode erfolgreich für geochemische Bestimmungen verwendet werden kann.

Zur Reaktion mit Diphenylcarbazid muß das Chrom in sechswertigem Zustand vorliegen. Die rotviolette Färbung tritt dann in schwach saurer Lösung ein, am günstigsten in einer 0,2 n Schwefelsäurelösung.

Der Aufschluß des zu untersuchenden Gesteins erfolgt zweckmäßig in einer Schmelze mit Natriumperoxyd. Der Platintiegel kann zu diesem Aufschluß nicht verwandt werden, weil er durch die Peroxydschmelze angegriffen wird. Ebenso erwiesen sich Eisen- und Nickeltiegel als

unbrauchbar, weil ihr Tiegelmaterial zuviel Chrom enthält. Dagegen haben sich Korundsintertiegel bewährt, deren Gehalt an Chrom verglichen mit dem der Gesteine verschwindend gering ist.

Nach diesem Aufschluß liegt das Chrom als Cr^{VI} vor. Es geht beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser schnell in Lösung. Dennoch muß man den Aufschluß etwa 2 Std auf dem siedenden Wasserbad belassen, um H_2O_2 zu zerstören, das beim Ansäuern das Cr^{VI} zu Cr^{III} reduzieren könnte. Eine völlige Entfernung von H_2O_2 scheint allerdings nicht möglich zu sein. Deshalb ist es nötig, die Lösung gleich nach dem Neutralisieren mit Diphenylcarbazid zu versetzen und sie erst dann soweit anzusäuern, daß sie einer 0,2 n Schwefelsäurelösung entspricht[2]. Nur so läßt es sich erreichen, daß das sechswertige Chrom vor der Reduktion durch H_2O_2 an das Diphenylcarbazid gebunden wird.

Störende Begleitionen

Die beiden Elemente, die den Chromnachweis mit Diphenylcarbazid ernsthaft stören, sind Eisen und Vanadium.

Das Eisen fällt, wenn der Aufschluß mit Wasser ausgelaugt wird, als $Fe(OH)_3$ aus. Die Löslichkeit des Eisenhydroxyds in stark alkalischem Medium ist aber so groß, daß das noch in Lösung verbleibende Eisen den Chromnachweis stört. Es ist nicht nötig, das Eisen quantitativ auszufällen, aber es ist unerläßlich, seine Konzentration noch weiter zu verringern.

Dies kann nicht durch Neutralisieren der Lösung geschehen, weil dann auch Aluminium ausfallen würde. Durch den Aufschluß im Korundsintertiegel gelangen etwa 100 mg Al_2O_3 in die Lösung. Dieses, wie auch das schon in der Analysensubstanz vorhandene Aluminium kann mehr als 10% des Chromats mitreißen. Die weitgehende Entfernung des Eisens ist schließlich mit dem stark sauren Kationenaustauscher der Firma Merck erreicht worden. Damit das Aluminium im Austauscherrohr nicht ausfällt, muß der Lösung etwas Schwefelsäure zugefügt werden.

Die Zugabe von Diphenylcarbazid soll sofort nach dem Neutralisieren erfolgen. Die Lösung ist aber, wenn sie die Austauscherröhre verläßt, schwach sauer. Um in diesem Bereich reproduzierbare Werte zu erhalten, muß man die Lösung sehr schnell durch die Austauscherröhre laufen lassen, eine stets gleiche Durchlaufzeit einhalten und die Eichkurve unter den gleichen Bedingungen aufstellen.

Das zweite störende Element, das Vanadium, bildet mit Diphenylcarbazid eine gelbbraune Färbung. Dieser Farbkomplex ist aber sehr unbeständig und ist 10 min nach der Zugabe von Diphenylcarbazid fast völlig verschwunden. Wenn das Verhältnis V : Cr den Wert 10 : 1 nicht übersteigt, braucht man nach dem Anfärben nur eine Viertelstunde zu warten, bis man mit der Messung beginnt, um eindeutige Werte zu erhalten[3].

Wird dieses Verhältnis überschritten, so muß das Vanadium abgetrennt werden, indem man z. B. seinen Oxinkomplex bei p_H 4 mit Chloroform ausschüttelt. Allerdings muß danach das Chrom neu oxydiert werden.

Genauigkeit der Methode

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurde eine Mischung etwa folgender Zusammensetzung hergestellt: 70% SiO_2, 20% Al_2O_3, 6% Fe_2O_3, 4% CaO. Dieser Mischung wurden Chrommengen von 10—300 μg zugegeben. Das synthetische Gestein wurde dann aufgeschlossen und das Chrom colorimetrisch bestimmt.

Tabelle 1

Einwaage (μg Cr)	Ergebnis (μg Cr)	Prozentuale Abweichung
10,0	11,0	+ 10
24,3	23,8	— 2
47,6	45,1	— 6
94,0	95,0	+ 1
144,00	148,0	+ 3
148,0	146,0	— 2
163,5	161,0	— 2
250,5	246,0	— 2
304,0	301,0	— 1

Aus Tab. 1 kann man erkennen, daß die Analysengenauigkeit für geochemische Untersuchungen mehr als ausreichend ist.

Weiterhin wurden 10 Probeanalysen durchgeführt, bei denen dem synthetischen Gestein 100 μg Cr zugefügt waren. Es wurde der mittlere Analysenfehler bei dieser Konzentration berechnet. Die Güte einer Einzelmessung wurde durch den mittleren quadratischen Fehler bestimmt. Es wurden jedoch von jeder Gesteins- und Mineralprobe zwei Analysen ausgeführt und somit verringerte sich der Fehler um den Faktor $1/\sqrt{2}$.

Die Berechnung ergab, daß der relative Fehler bei einem Gehalt von 100 μg Cr $\pm$ 2% beträgt. Mit diesem Fehler kann bis zu einem Chromgehalt von etwa 20 μg gerechnet werden. Darunter wird der Fehler sehr schnell größer.

Tabelle 2

Analytiker [1,4]	G 1 (Cr in ppm)	W I (Cr in ppm)
Mitchell .	10	123
Murata . .	30	130
Ahrens. . .	25	110
Turekian. .	22	105
Nockolds .	20	150
Shaw . . .	8	150
Hey	27	100
Eigene Werte	20	125

Um die Methode nach allen Seiten hin zu prüfen, wurde auch die Übereinstimmung mit schon bekannten Analysenergebnissen untersucht. Dazu standen die beiden Standardproben des US Geological Survey zur Verfügung. Es handelte sich um den Granit (G 1) und den Diabas (W 1) Eine Gegenüberstellung der eigenen Werte und der Ergebnisse, die von anderen Autoren spektralanalytisch gefunden wurden, bringt Tab. 2.

Es liegt eine gute Übereinstimmung mit den aufgeführten, durch Spektralanalyse erhaltenen Vergleichswerten vor. Das beschriebene Verfahren liefert also zuverlässige Werte. Es zeichnet sich gegenüber der Spektralanalyse durch höhere Empfindlichkeit und einen kleineren Analysenfehler aus.

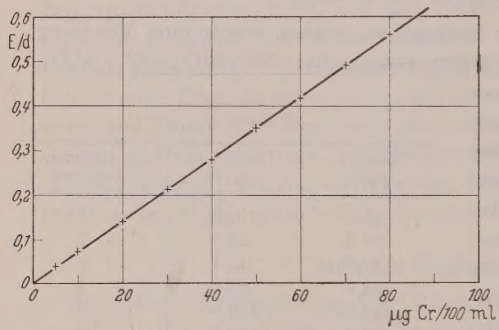


Abb. 1. Eichkurve. *E* Extinktion, *d* Schichtdicke

Aufnahme der Eichkurve

Das Absorptionsmaximum des rotvioletten Cr^{VI}-Diphenylcarbazidkomplexes liegt bei 540 mμ. Bei dieser Wellenlänge werden alle Messungen mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQII durchgeführt.

Als Testlösung zur Aufnahme der Eichkurve dient eine Natriumchromatlösung, der 4 g Natriumperoxyd zugefügt werden. Diese Lösung wird 2 Std auf das siedende Wasserbad gestellt. Danach läßt man erkalten, säuert mit 0,05 ml konz. Schwefelsäure an, läßt durch die Austauscherröhre mit der unten angegebenen Geschwindigkeit fließen und verfährt weiter wie bei der Analyse selbst. Auf diese Weise ist die in Abb. 1 wiedergegebene Eichkurve aufgenommen worden.

Durchführung der Analyse

Von der zu untersuchenden, feingepulverten Substanz werden etwa 500 mg eingewogen und mit 4 g Natriumperoxyd im Korundsintertiegel aufgeschlossen.

Man erwärmt dazu den unbedeckten Korundtiegel langsam über dem Bunsenbrenner, bis der gut durchgemischte Inhalt zu schmelzen beginnt. Man sorgt dafür, daß die Masse sehr langsam weiterschmilzt, damit nicht durch zu heftig eintretende Reaktion Analysensubstanz über den Tiegelrand verspritzt. Nachdem die Schmelze klar geworden ist, beläßt man noch 15 min bei dunkler Rotglut und läßt dann langsam erkalten. Danach wird mit Wasser übergossen und 2 Std auf dem siedenden Wasserbad erhitzt.

Der Niederschlag wird abfiltriert und dreimal mit dest. Wasser ausgewaschen. Das Chromat geht dabei quantitativ ins Filtrat. (Im Niederschlag war nach nochmaligem Aufschluß niemals Chrom festzustellen.) Man läßt das Filtrat erkalten, säuert mit 0,05 ml konz. Schwefelsäure an und gibt die Lösung auf die Austauschersäule. An diese ist eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen, die dafür sorgt, daß die Probe in 80 sec durch die Säule fließt. Zum Nachspülen mit 0,2n Schwefelsäure werden dann noch 100 sec gebraucht.

Das Auffanggefäß für das Eluat wird von vornherein mit 2 ml einer 0,25%igen Diphenylcarbazidlösung in Aceton-Wassergemisch (1 : 1) beschickt. Diese Lösung wird täglich frisch hergestellt.

Nachdem auch die 0,2n Schwefelsäure die Austauscherröhre durchlaufen hat, wird das Auffanggefäß von der Austauscherröhre entfernt, und der durch das Diphenylcarbazid und das Chromat im allgemeinen schon leicht angefärbten Lösung wird noch soviel konz. Schwefelsäure zugefügt, daß sie einer 0,2n Schwefelsäurelösung entspricht.

Von diesem Augenblick an wartet man noch 15 min, bestimmt dann mit dem Spektralphotometer die Extinktion bei 540 mμ und entnimmt den dazugehörigen Chromgehalt der Eichkurve.

Zusammenfassung

Mit Diphenylcarbazid als Reagens kann man Gehalte bis 1 μg Cr/Liter nachweisen. Das Chrom muß zur Bestimmung als Cr^{VI} in schwach saurer Lösung vorliegen. — Das feingepulverte Gestein wird in einer Na_2O_2-, Schmelze aufgeschlossen, und zwar in Sinterkorundtiegeln. Das H_2O_2, das sich beim Auslaugen des Aufschlusses mit Wasser bildet, wird durch zweistündiges Behandeln auf dem Wasserbad soweit wie möglich zerstört. Das Eisen, das in der stark alkalischen Lösung nicht quantitativ ausfällt, wird durch einen Kationenaustauscher entfernt. Vanadium stört nur, wenn das Verhältnis V: Cr = 10:1 überschritten wird. Der relative Fehler der Methode aus zwei Einzelmessungen beträgt bei 100 μg Cr $\pm$ 2%.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. W. CORRENS, danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, sowie für die Bereitstellung der Institutsmittel.

Literatur

[1] AHRENS, L. H.: Quantitative spectrochemical Analysis of Silicales, Pergamon Press, London 1954. — [2] OELSCHLÄGER, W., diese Z. **145**, 81 (1955). — [3] SANDELL, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd. Ed. III, 1950, p. 260. — [4] TUREKIAN, K. K.: Science **126**, 745 (1957).

F. FRÖHLICH, Mineralogisch-petrographisches und Sedimentpetrographisches Institut der Universität, Göttingen, Lotzestraße 13

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover

Zur flammenphotometrischen Bestimmung der Elemente Gallium, Indium, Thallium

Von

HELMUT BODE und HORST FABIAN

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. Mai 1959)

Die günstigen Ergebnisse, welche wir beim Zusatz organischer Lösungsmittel zu den Analysenlösungen bei Versuchen zur flammenphotometrischen Kupferbestimmung erhalten hatten[1,2] legten es nahe, den Einfluß solcher Zusätze auch bei der Bestimmung anderer Elemente zu untersuchen. Wir wählten die Elemente Gallium, Indium und Thallium, die meist nur in kleinen Mengen in den zu untersuchenden Materialien vorhanden sind, weswegen eine Verbesserung der Bestimmungsempfindlichkeit hier von besonderem Interesse ist.

Geräte und Reagentien

Es wurde mit einem Spektralphotometer PMQ II der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, mit Flammenzusatz gearbeitet. Der innere Capillarendurchmesser der direkt zerstäubenden Brennerkombination betrug 0,48 mm. Bezüglich der allgemeinen Reagentien kann auf eine frühere Veröffentlichung verwiesen werden[2].

Wir stellten die *Gallium*- und *Indium*-Stammlösungen durch Lösen reiner Metalle in Salzsäure, die *Thallium*-Stammlösung durch Lösen von $TlNO_3$ in HBr und Br_2 her. Die Lösungen waren zur Vermeidung von Hydrolyse salz- bzw. bromwasserstoffsauer. Sie enthielten 1,00 mg Metall/Milliliter. Verdünnen ergab Arbeitslösungen der jeweils gewünschten Ga-, In- oder Tl-Konzentration.

a) Wahl der Wellenlängen

Wie entsprechende Messungen zeigten, steigt der Flammenuntergrund beim Arbeiten mit der C_2H_2-O_2 - oder der H_2-O_2-Flamme, beginnend bei etwa 330 nm nach kleineren Wellenlängen hin kräftig an. Das ist besonders dann der Fall, wenn Gemische von organischen Lösungsmitteln und Wasser versprüht werden. Bei größeren Wellenlängen wird der Untergrund, wenn organische Lösungsmittel zugesetzt werden, zwar auch angehoben, aber nicht so stark wie im kurzwelligen Bereich. Wir haben deshalb nur die im Wellenlängenbereich > 350 nm liegenden Linien der genannten Elemente auf ihre Eignung für unseren Zweck überprüft.

Von den Linien des *Galliums* ist die bei 417,2 nm etwa doppelt so empfindlich wie die bei 403,3 nm, gleichgültig, ob mit der C_2H_2-O_2-Flamme[5] oder mit der H_2-O_2-Flamme (eigene Versuche) gearbeitet wird. Da ferner die Zahl der möglichen Koinzidenzen bei 417,2 nm wesentlich geringer ist als bei 403,3 nm[4], wird man der Linie 417,2 nm den Vorzug geben. Der Flammenuntergrund verläuft, wie die Messungen zeigen, wenigstens zwischen 400 und 424 nm horizontal. Das gilt sowohl für das Versprühen wäßriger Lösungen als auch für das Arbeiten mit den in Tab. 2 (S. 390) aufgeführten Wasser-Lösungsmittelgemischen bei Verwendung der H_2-O_2- oder der C_2H_2-O_2-Flamme.

Die empfindlichste Linie des *Indiums* ist die bei 451,1 nm. Sie ist ebenfalls etwa zweimal so empfindlich wie die andere noch in Frage kommende Linie 410,2 nm, gleichgültig, ob mit der C_2H_2-O_2-[5] oder der H_2-O_2-Flamme[6] und wäßrigen Lösungen oder ob mit Wasser-Lösungsmittelgemischen gearbeitet wird. Die Zahl der beim praktischen Arbeiten zu erwartenden Koinzidenzen ist bei beiden Linien gering. Wir haben für unsere Versuche die Linie 451,1 nm gewählt. Im allgemeinen wird man hier wohl nur auf eine vorherige Abtrennung des Zinns achten müssen, doch ist die Sn-Linie 452,5 nm wesentlich schwächer als die In-Linie 451,1 nm. Der Flammenuntergrund verläuft bei den unterschiedlichen Arbeitsbedingungen, die beim Gallium angegeben sind, wenigstens zwischen 440 und 460 nm horizontal.

Die empfindlichste *Thallium*-Linie 377,6 nm hat nicht ganz die doppelte Empfindlichkeit der Linie 535,0 nm. Die Linie 535,0 nm ist praktisch frei von Störungen durch mögliche Koinzidenzen. Mit Rücksicht auf die etwas größere Empfindlichkeit entschlossen wir uns trotzdem zum Arbeiten mit der Linie 377,6 nm, obwohl z. B. Eisen Linien im benachbarten Wellenlängenbereich besitzt. Eisen kann aber, wenn der Bestimmung des Thalliums eine Anreicherung vorausgeht, durch geeignete Trennverfahren leicht weitgehend abgetrennt werden. Der Flammenuntergrund verläuft bei den verschiedenen Arbeitsbedingungen, die beim Gallium angegeben sind, wenigstens im Bereich 375—381 nm horizontal.

b) Meßweise

Alle Messungen wurden so durchgeführt, daß zunächst die Gesamtintensität bei der dem betreffenden Element zugehörigen Linie (s. Tab. 1) gemessen wurde. Von diesem Wert wurde der Wert der Untergrundintensität abgezogen, die bei einer der beiden in Tab. 1 angegebenen Wellenlängen gemessen wurde. Die Differenz zwischen diesen Meßwerten ist im folgenden als Intensität der betreffenden Linie bezeichnet.

Tabelle 1. *Zur Messung benutzte Wellenlängen*

Element	Linie	Untergrund
Gallium	417,2 nm	414 oder 420 nm
Indium	451,1 nm	448 oder 454 nm
Thallium	377,6 nm	376 oder 380 nm

Im übrigen entspricht die Arbeitsweise der, wie sie in [2] unter „Meßweise" beschrieben ist.

c) Das Arbeiten mit wäßrigen Lösungen

Lagos[5] hat die Verhältnisse bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Ga, In, Tl unter Verwendung wäßriger Lösungen mit dem Beckman-DU-Flammenphotometer und der C_2H_2-O_2-Flamme untersucht. Er gibt als unterste Nachweisgrenzen 1 μg Ga/ml, 0,2 μg In/ml und 1 μg Tl/ml an und schreibt, daß die Eichkurven bis zu Gehalten von 100 μg Ga, In oder Tl/ml geradlinig verlaufen; über den Eichkurvenverlauf bei höheren Gehalten macht er keine Angaben. Wir haben gefunden, daß beim Arbeiten mit der H_2-O_2-Flamme bei Gehalten von 0—1000 μg Ga/ml (s. a.[7]), 0—1000 μg In/ml (s. a.[6]), 0—300 μg Tl/ml geradlinige Eichkurven erhalten werden.

Den Einfluß anwesender Kationen und Anionen auf die Ergebnisse der flammenphotometrischen Bestimmung haben wir nicht geprüft, da entsprechende Untersuchungen vorliegen[5–7].

d) Einfluß organischer Lösungsmittel

Es wurden unterschiedliche Mengen verschiedener organischer Lösungsmittel mit wäßriger Ga-Lösung und Salzsäure gemischt. Die so erhaltenen Lösungen enthielten 10 μg Ga/ml und waren 0,5 n salzsauer. Bei den

Elementen In und Tl wurden nur Versuche mit unterschiedlichem Acetonzusatz gemacht, da nach den beim Kupfer[2] und beim Gallium erhaltenen Ergebnissen zu erwarten war, daß auch hier durch Zusatz dieses Lösungsmittels die größte Intensitätssteigerung erzielt würde. Die Lösungen, die versprüht wurden, enthielten hier neben unterschiedlichen Acetonmengen 4 μg In/ml bzw. 5 μg Tl/ml und waren 0,5 n salzsauer bzw. 0,5 n bromwasserstoffsauer. Es wurde mit der H_2-O_2-Flamme (230 mm WS H_2 und 0,30 kg/cm^2 O_2) und mit einer Spaltbreite von 0,05 mm (entsprechend einer effektiven Bandbreite von 1,10 nm bei der Ga-Linie 417,2 nm, von 1,25 nm bei der In-Linie 451,1 nm und von 0,31 nm bei der Tl-Linie 377,6 nm) gearbeitet. Die Temperatur von Arbeitsraum und Lösungen betrug 20 $\pm$ 2 °C.

Tabelle 2. *Emissionssteigernde Wirkung verschiedener organischer Lösungsmittel im Gemisch mit Wasser bei der flammenphotometrischen Ga-Bestimmung*

1	2	3	4	5	6
Vers. Nr.	Lösungsmittel	Zusatz in Vol-%	Ausschlag in Skalenteilen: Flammenuntergrund bei 420 mμ	Ausschlag in Skalenteilen: Linienintensität bei 417,2 mμ	Ga-Emission als Verh. zur Ga-Emission wäßrige Lösung
1	Wasser	100	0,0	0,8*	1,0
2	Methanol	40	11,1	6,8	8,5
3	Methanol	60	19,8	11,7	14,6
4	Methanol	80	31,5	18,3	22,9
5	Äthanol	40	11,0	5,8	7,3
6	Äthanol	60	15,8	10,1	12,6
7	Äthanol	80	22,7	16,3	20,4
8	n-Propanol	40	12,2	6,9	8,6
9	n-Propanol	60	17,7	8,3	10,4
10	n-Propanol	80	23,9	10,7	13,4
11	i-Propanol	40	10,5	5,7	7,1
12	i-Propanol	60	14,8	6,3	8,1
13	i-Propanol	80	22,2	9,9	12,3
14	Aceton	40	21,2	13,6	17,0
15	Aceton	60	34,6	25,8	32,2
16	Aceton	80	58,4	36,4	45,5
17	Dioxan	40	13,8	6,9	8,6
18	Dioxan	60	21,1	10,4	13,0
19	Dioxan	80	30,9	14,0	17,5
20	i-Butanol + Dioxan	40 40	28,1	9,8	12,3
21	Eisessig	40	5,5	3,0	3,7

(Die Versprühzeiten der verschiedenen Gemische in Sekunden/5 ml können der Tab. 1 aus [2] entnommen werden.)

* Aus einer mit Ga-Konzentrationen bis 1000 μg/ml aufgestellten Eichkurve entnommen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 2 und Abb. 1 zusammengestellt. Außer der Zusammensetzung der versprühten Lösungen (Spalten 2 u. 3) und den bei 420 nm (Spalte 4) bzw. 417,2 nm (Spalte 5) abgelesenen Ausschlägen am Anzeigegerät (Skalenbreite 110 Teile) ist der Faktor angegeben, um den die Linienintensität größer ist als unter sonst gleichen Bedingungen beim Arbeiten mit wäßriger Lösung (Spalte 6). Diese Zahlen wurden so erhalten, daß die jeweils gefundene Linienintensität von Ga bei 417,2 nm (Zeigerausschlag bei 417,2 nm minus Zeigerausschlag bei 420 nm) durch die in gleicher Weise beim Versprühen rein wäßriger 0,5 n salzsaurer Probelösungen für den gleichen Ga-Gehalt ermittelte Linienintensität bei 417,2 nm dividiert wurde. Das Gerät war bei den Messungen so abgeglichen, daß beim Versprühen reiner 0,5 n Salzsäure für den Untergrund der Zeigerausschlag Null erhalten wurde.

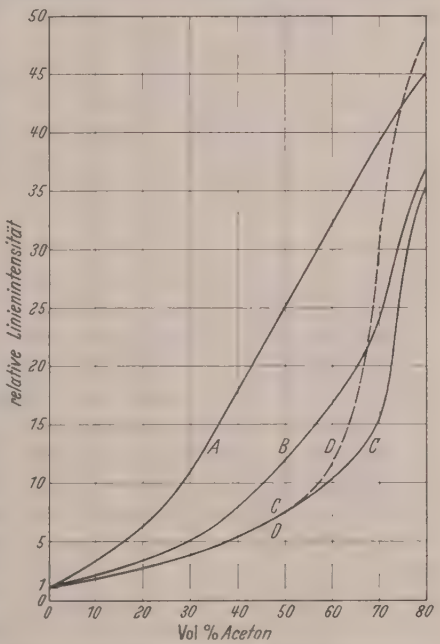


Abb. 1. Emissionssteigerung als Funktion des Acetonzusatzes. *A* Linienemission von Ga bei 417,2 nm, *B* Linienemission von In bei 451,1 nm, *C* Linienemission von Tl bei 377,6 nm, *D* Linienemission von Tl bei 377,6 nm

Wie die Zahlen in Spalte 6 dartun, wird bei gleichen prozentischen Zusätzen die größte Steigerung der Linienemission durch Aceton erreicht. Eine besonders günstige Wirkung des Zusatzes von Aceton ist auch bei der flammenphotometrischen Bestimmung des Silbers[8] und des Kupfers[2] beobachtet worden. Allerdings wird durch Acetonzusatz auch der Flammenuntergrund stärker angehoben als das bei den anderen zugesetzten Lösungsmitteln der Fall ist, das zeigen die Zahlen in Spalte 4. Der Flammenuntergrund verläuft auch bei den höchsten Acetonzusätzen im interessierenden Wellenlängenbereich horizontal.

Eine für 0—15 μg Ga ml unter Verwendung 0.5 n salzsaurer 80 Vol-% Aceton enthaltender Lösungen aufgestellte Eichkurve verläuft geradlinig.

In Abb. 1 sind die Zahlen, die den Werten in Spalte 6 der Tab. 2 entsprechen, gegen den Acetongehalt der versprühten Lösung aufgetragen worden und zwar sowohl für Ga als auch für In und Tl. Die Kurven *A*, *B* und *C* wurden erhalten, wenn mit den Gasdrucken gearbeitet wurde, die beim Arbeiten mit wäßrigen Lösungen ohne Lösungsmittelzusatz die besten Empfindlichkeiten ergeben. — Es liegt auf der Hand, daß beim Einbringen brennbarer Flüssigkeiten in die Flamme das Brenngas-Sauerstoff-Ver-

hältnis geändert werden muß, wenn möglichst hohe Flammentemperaturen erreicht werden sollen. Wir variierten sowohl den H_2- als auch den O_2-Druck beim Arbeiten mit Tl-Lösungen unterschiedlichen Acetongehaltes und fanden, daß eine Änderung des H_2-Druckes sowohl bei größeren als auch bei kleineren O_2-Drucken stets eine Verringerung der Linienintensität zur Folge hatte, während mit zunehmendem Acetongehalt eine Steigerung des O_2-Druckes zur Erreichung optimaler Werte erforderlich war (s. Tab. 3).

Tabelle 3. *Optimale Gasdruckverhältnisse für Tl-Lösungen unterschiedlichen Acetongehaltes*

Vol-% Aceton	0	20	30	40	50	60	70	80	90
mm H_2 WS	230	230	230	230	230	230	230	230	230
kg/cm² O_2	0,30	0,30	0,30	0,30	0,34	0,37	0,40	0,48	0,50
rel. Linienintensität	1,0	2,9	3,5	5,0	7,0	11,5	29,6	48,6	56,4

Kurve *D* in Abb. 1 wurde unter Verwendung der Werte für die relative Linienintensität aus Tab. 3 gezeichnet.

Auf Grund der in Tab. 1 und 2 und in Abb. 1 dargelegten Versuchsergebnisse wird vorgeschlagen, zur flammenphotometrischen Bestimmung von Ga, In und Tl Lösungen zu verwenden, die einen Acetongehalt von 80 Vol-% haben. Der Faktor, um den die Linienintensität bei optimalen Gasdrucken gegenüber der beim Arbeiten mit wäßrigen Lösungen gesteigert wird, beträgt etwa 50. Durch das relativ starke Anheben des Untergrundes werden natürlich die Schwankungen am Anzeigegerät etwas größer, als sie beim Arbeiten mit wäßrigen Lösungen sind. Damit wird auch die relative Standardabweichung größer als beim Fehlen solcher Zusätze. Dieser Nachteil ist aber gering gegenüber dem Vorteil, der darin liegt, daß so noch wesentlich kleinere Mengen bestimmt werden können. — Beim Arbeiten mit Lösungen, die 80 Vol-% Aceton und 4 μg Tl/ml enthielten (Untergrund im Mittel 46.5, Gesamtintensität im Mittel 85.7 Skalenteile) war die Streuung des Einzelwertes für den gefundenen Tl-Gehalt vom Mittelwert einer größeren Meßreihe mit 99%iger Wahrscheinlichkeit $\leq 2{,}9\%$, das entsprach einer Vergrößerung des Streubereichs um nicht ganz den Faktor 2.

Bereits beim Arbeiten mit Lösungen, die 40 Vol-% Aceton, Methanol usw. enthielten, war aufgefallen, daß Linien- und Untergrundintensitäten während des Versprühens im Verlaufe von etwa 2—3 min um mehrere Prozente abnahmen.

Dieser Effekt tritt noch stärker in Erscheinung, wenn mit höheren Gehalten an organischen Lösungsmitteln gearbeitet wird. Kurve *a* in Abb. 2 zeigt die Abnahme der Gesamtintensität mit der Zeit beim Versprühen einer Lösung, die 10 μg Ga/ml und 80 Vol-% Aceton enthält.

Die Ablesungen beim Aufnehmen dieser Kurve erfolgten in Abständen von 6 zu 6 sec. Bestimmt man in entsprechender Weise Linien- und Untergrundintensitäten, so erhält man Kurven ähnlicher Form.

Nun sind sowohl Linien- als auch Untergrundintensitäten stark vom Gehalt der Lösungen an organischen Lösungsmitteln abhängig (s. Abb. 1 und Tab. 2*).

Man kann deshalb wohl annehmen, daß eine Abnahme des Acetongehaltes während des Versprühens die Ursache des erwähnten Effektes sei. Diese Abnahme wird dadurch hervorgerufen, daß die Brennerflamme durch die Öffnung im Boden des Brennergehäuses Luft ansaugt, die nun über die Oberfläche der Probelösung strömt. Den unterschiedlichen Dampfdrucken entsprechend, wird natürlich mehr Aceton als Wasser verdampfen.

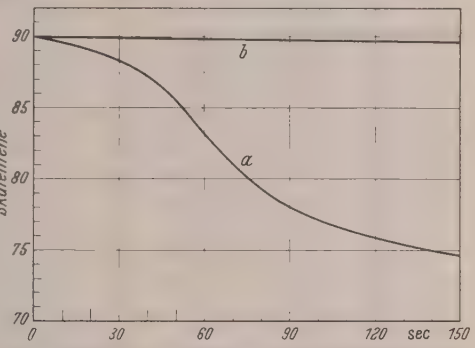


Abb. 2. Einfluß des Abdeckens der Probengläser auf die zeitliche Änderung der Gesamtemission beim Versprühen acetonhaltiger Lösungen. *a* ohne Deckel, *b* mit Deckel

Die Störung läßt sich dadurch beseitigen, daß an der Ansaugcapillare der Zerstäuber-Brenner-Kombination ein Deckelchen aus Polyäthylen befestigt wird (s. Abb. 3), welches die Probegläschen, wenn sie unter den Brenner gebracht werden, so dicht verschließt, daß zwar während des Absaugens der Flüssigkeit kein merklicher Unterdruck im Probegläschen entsteht, eine Luftzirkulation aber praktisch ausgeschlossen ist. Die Wirkung eines solchen Deckels wird beim Vergleich der Kurven *a* und *b* in Abb. 2 deutlich. Kurve *b* ist unter Verwendung eines solchen Deckels, im übrigen in gleicher Weise wie Kurve *a*, aufgenommen. Man sieht, daß die Gesamtintensität sich während der Versprühzeit nur geringfügig ändert; gleiches gilt für die Linien- und Untergrundintensitäten. Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche sind daher durchweg unter Verwendung eines solchen Deckels durchgeführt.

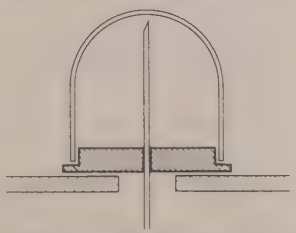


Abb. 3. Deckel für Probegläschen für das Arbeiten mit acetonhaltigen Analysenlösungen

* Auch im Bereich der In- bzw. Tl-Linien bei 451,1 bzw. 377,6 nm nehmen die Untergrundintensitäten mit steigendem Gehalt der Lösungen an organischen Lösungsmitteln zu. Da dies in etwa gleicher Weise erfolgt, wie im Bereich der Ga-Linie 417,2 nm, kann auf die Mitteilung entsprechender Zahlen verzichtet werden.

e) Der Einfluß des Säuregehaltes wäßrig-acetonischer Probelösungen

Es wurden Lösungen versprüht, die 10 μg Ga, In oder Tl/ml, 80 Vol-% Aceton und unterschiedliche Mengen HCl, HBr, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4 oder H_3PO_4 enthielten. Im übrigen wurde wie bei den Versuchen zu Tab. 2 gearbeitet.

Es zeigte sich, daß die Verhältnisse bei den drei untersuchten Elementen völlig analog sind.

Die mit *salzsauren* und *bromwasserstoffsauren* Lösungen gefundenen Intensitäten sind bis zu einer Säurekonzentration von etwa 0,5 n praktisch konstant. Bei höheren Normalitäten beobachtet man ein geringes Absinken der Werte. Diese Minusfehler liegen bei 1,0 n Lösungen im Mittel zwar noch innerhalb der normalen Meßstreuung von 3%, sind aber durch eine größere Zahl von Messungen statistisch gesichert. Bei 1,5 n salzsauren Lösungen findet man Minuswerte von 7% und mehr.

Salpetersäure ist bis zu Normalitäten von etwa 0,5 ohne Einfluß, bei 1,0 n salpetersauren Lösungen beobachtet man Plusfehler, die im Mittel zwar noch innerhalb der Meßstreuung liegen, aber statistisch gesichert sind.

Perchlorsäure ist bis zu Normalitäten von etwa 0,5 n praktisch ohne Einfluß. Mit 1,0 n perchlorsauren Lösungen werden Minuswerte von 8—10% gefunden.

Bereits bei 0,5 n *schwefelsauren* Lösungen beobachtet man eine Tendenz zu Minusfehlern, die zwar im Mittel noch innerhalb der Meßstreuung liegen, aber statistisch gesichert sind. Mit 1,0 n Lösungen werden Minusfehler von 6—8% gefunden.

Phosphorsäure stört bereits bei einer Konzentration von 0,05 n. Die im Wellenbereich 320—700 nm liegenden *P*-Banden lassen den Flammenuntergrund mit zunehmendem H_3PO_4-Gehalt der Lösung beträchtlich ansteigen. Gleichzeitig beobachtet man hier eine Abnahme der Linienintensität, die man in Analogie zu den bekannten Verhältnissen bei den Erdalkalimetallen[9] auf die Bildung schwerer anregbarer Ga-, In- oder Tl-Phosphate zurückführen kann.

Man wird deshalb Phosphorsäure und Schwefelsäure vermeiden und im übrigen mit Säurenormalitäten von 0,5 arbeiten. Es ist dann gleichgültig, ob Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure oder Perchlorsäure verwendet wird.

Salzsaure Lösungen, die 80 Vol-% Aceton enthalten, sollen nicht länger als etwa 2 Std vor der Messung stehen bleiben. Lösungen, die etwa 24 Std verschlossen, aber ungeschützt gegen Licht aufbewahrt worden waren, hatten eine leichte Braunfärbung angenommen, deren Intensität bei weiterem Stehen zunahm. Die mit solchen Lösungen gefundenen Linienintensitäten waren geringer als mit frisch bereiteten Lösungen gleichen Gehaltes. Die Hauptursache hierfür dürfte sein, daß solche braun gewordenen Lösungen längere Versprühzeiten haben als frisch bereitete.

Es wurde nicht geprüft, wie sich acetonische Lösungen, die mit anderen Säuren angesäuert waren, bei längerem Stehen verhielten. Innerhalb von 2 Std wurde bei den oben genannten Säuren bis zu Konzentrationen von 1,0 n keine Störung beobachtet.

f) Der Einfluß anderer Elemente auf die flammenphotometrische Bestimmung von Gallium, Indium und Thallium

Die bei Anwesenheit anderer Elemente zu erwartenden Störungen bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Ga, In und Tl sind für 35 Elemente von LAGOS[5] untersucht worden; allerdings hatte er nur mit wäßrigen Lösungen gearbeitet. Die Untersuchungen hierzu wurden von ihm in der Weise durchgeführt, daß er Lösungen versprühte, die nur dasjenige Element enthielten, dessen Störeinfluß geprüft werden sollte. Er bestimmte dann die Gesamtemission bei der Wellenlänge der Ga-, In- bzw. Tl-Linie, ohne festzustellen, ob eine unter Umständen hier gefundene Abweichung von der Emission, die beim Versprühen reinen Wassers gemessen wurde, durch Koinzidenz einer Linie eines der geprüften Elemente mit der Bestimmungslinie des Ga, In bzw. Tl oder durch Anheben des Flammenuntergrundes im Bereich dieser Linien hervorgerufen wird. Gegenseitige Beeinflussung bei Anwesenheit mehrerer Partner wurde von ihm nur für Gemische von Ga, In und Tl untersucht.

Da bei unserer Arbeitsweise, Ermittlung der Linienintensität aus der Differenz von Gesamt- und Untergrundintensität, die nur durch Querempfindlichkeit verursachten Störungen kompensiert werden, sind die dort angeführten Versuchsergebnisse nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse bei der von uns vorgeschlagenen Arbeitsweise zu übertragen.

Es wurden 0,5 n salzsaure Lösungen, die 80 Vol-% Aceton, 4 μg Ga, In oder Tl/ml und unterschiedliche Mengen eines anderen Elementes enthielten, versprüht. Im übrigen wurde wie bei den Versuchen zu Tab. 2 gearbeitet.

Unsere Versuche, deren Ergebnisse im Interesse der Kürze im einzelnen nicht mitgeteilt werden sollen, zeigen, daß man nur mit einer sehr geringen Zahl von Störungen zu rechnen braucht. Mißt man nur bei der jeweiligen Analysenlinie, so verursachen nach LAGOS[5], folgende Elemente Plusfehler: bei der Ga-Bestimmung Na, K, Ca, Ba, Fe, Mo; bei der In-Bestimmung Na, K, Ca, Fe, Mo; bei der Tl-Bestimmung Na, K, Mg, Ca, Fe. Wir haben gefunden, daß bei der Anwesenheit dieser Elemente der Flammenuntergrund im Bereich der jeweiligen Analysenlinie angehoben wird, daß man aber fast stets richtige Analysenergebnisse erhält, wenn die Linienintensität als Differenz aus Gesamt- und Untergrundintensität ermittelt wird; dabei dürfen diese Elemente in 20fachem, meist auch in 200fachem Überschuß vorhanden sein. Nur bei der Ga-Bestimmung ist bei Anwesenheit größerer Na-Mengen eine Tendenz zu Überwerten gefunden werden.

Bei der Tl-Bestimmung würde die Anwesenheit größerer Fe-Mengen dann stören, wenn man den Flammenuntergrund bei 376 nm mißt. In diesem Falle stört die schwache Fe-Linie 375.8 nm. Man erhält jedoch richtige Werte, wenn der Untergrund bei 380 nm bestimmt wird, da er hier in gleichem Umfang angehoben wird, wie bei der Tl-Linie 377,6 nm.

In den meisten Fällen wird man bei der Bestimmung der Elemente Ga, In und Tl auf eine vorherige Anreicherung nicht verzichten können. Diese Anreicherung ist z.B. durch Ätherextraktion aus salzsauren[3,10] bzw. bromwasserstoffsauren[10] Lösungen möglich. Dabei kann man fast alle Elemente, die neben Ga, In oder Tl in der Ausgangsprobe vorliegen, so weitgehend abtrennen, daß ihre Konzentrationen in der zur flammenphotometrischen Bestimmung benutzten Endlösung etwa von der gleichen Größenordnung sind, wie die des zu bestimmenden Elementes. Unter diesen Bedingungen sind keine Störungen der Bestimmung zu befürchten.

Bei entsprechender Durchführung läßt sich auf flammenphotometrischem Wege etwa die gleiche Empfindlichkeit erreichen wie mit den üblicherweise zur Bestimmung dieser Elemente angewendeten photometrischen Verfahren. Der Vorteil der Flammenphotometrie gegenüber diesen Verfahren liegt in erster Linie darin, daß die erforderlichen Trennungen nicht mit derjenigen Schärfe durchgeführt werden müssen, die bei einer Reihe photometrischer Verfahren, z.B. denen, die auf der Bildung von Farblacken beruhen oder der in[3] beschriebenen Ga-Bestimmung notwendig ist.

g) Die Bestimmung von Gallium in Mineralen und technischen Produkten

Unter Berücksichtigung der bisher beschriebenen Beobachtungen bestimmten wir den Ga-Gehalt in einer Reihe von Substanzen, die im einzelnen in Tab. 4 aufgeführt sind. Bei der Wahl der Aufschlußverfahren und hinsichtlich des Trennungsganges stützten wir uns im wesentlichen auf die in [3] gemachten Angaben.

Arbeitsweise

A. Aufschlüsse: *1. Bauxite.* 1—10 g Bauxit werden mit der 4—5fachen Menge NaOH aufgeschlossen. Der noch warme Tiegel wird in 50—200 ml Wasser gebracht. Der erstarrte Schmelzkuchen löst sich rasch. Nach Herausnehmen des Tiegels wird fast bis zum Sieden erhitzt und der Rotschlamm sofort durch eine Nutsche über Papierfilter abgesaugt. Der Niederschlag wird 3mal mit je 10—20 ml 10%iger Natronlauge gewaschen. (Er ist dann, wie besondere Prüfungen gezeigt haben, frei von nachweisbaren Ga-Mengen.) In das mit der Waschflüssigkeit vereinigte Filtrat leitet man CO_2 bis zur Sättigung ein. Der erhaltene Niederschlag wird abgenutscht und in heißer 6 n Salzsäure gelöst. Die weitere Arbeitsweise ist unter B beschrieben.

2. Zinkblenden. 1—10 g Zinkblende werden mit der 4—5fachen Menge eines Gemisches aus NaOH und Na_2O_2 aufgeschlossen. Vor dem Aufschluß setzt man der Probe etwa 50 mg Ga-freies Al_2O_3 zu, das als Spurenfänger bei der Fällung des Ga-Hydroxyds dient. Sonst wird wie unter 1. gearbeitet.

3. Aluminiummetall. Man löst in 6 n Salzsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure auf dem Wasserbad, wobei die Temperatur der Lösung nicht über 100° C steigen soll[3].

4. Calcinierte Tonerde. Als Aufschlußmittel dient ein Gemisch von NaOH und wasserfreiem Borax. Die Schmelze wird in Wasser zerfallen gelassen, dann säuert man mit Salzsäure stark an, setzt Methanol zu und erhitzt bei einer Wasserbadtemperatur von 80° C bis zur völligen Vertreibung der Borsäure. Während bei der Entfernung der Borsäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Methanol Ga-Verluste beobachtet werden[3], wurden bei dieser Arbeitsweise vorgelegte bekannte Ga-Mengen innerhalb der Genauigkeit der flammenphotometrischen Bestimmung wiedergefunden. Zu der von Borsäure befreiten Lösung wird in der Siedehitze Ammoniak bis zum Umschlag von Methylrot gegeben. Den abfiltrierten Hydroxydniederschlag löst man in 6 n Salzsäure und verfährt weiter wie unter B.

Angaben über die Behandlung kieselsäurereicher Proben findet man in [3].

B. Extraktion und flammenphotometrische Bestimmung: Die salzsaure Probelösung wird im Meßkolben von 250—500 ml mit 5,5 n Salzsäure aufgefüllt. Ein aliquoter Teil der Lösung wird mit 2 n Natronlauge gegen Tropäolin 00 titriert. Aus

Tabelle 4. *Galliumbestimmung in verschiedenen Materialien*

	Gallium	
Substanz	gegeben	gefunden
Oxydgemisch: 3,24 g Al_2O_3; 1,95 g Fe_2O_3; 0,20 g TiO_2; 0,006 g MnO_2; 0,002 g Cr_2O_3; 0,008 g V_2O_5; 0,08 g CaO; 0,02 g P_2O_5;	50 μg 100 μg 200 μg	46; 49; 52 μg 102; 96; 105 μg 200; 196; 203 μg
Bauxit 1	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$ %	$2{,}9; 3{,}1; 3{,}1; 3{,}0^*; 2{,}9^* \cdot 10^{-3}$ %
Bauxit 2 (Ungarn)		$4{,}0; 4{,}1; 4{,}1^*; 4{,}2^* \cdot 10^{-3}$ %
Bauxit 3 (Ungarn)		$3{,}4; 3{,}4; 3{,}6^*; 3{,}6^* \cdot 10^{-3}$ %
Bauxit 4 (Westafrika)		$3{,}4; 3{,}3^*; 3{,}5; 3{,}6^* \cdot 10^{-3}$ %
Bauxit 5	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$ %	$4{,}3^*, 4{,}5; 4{,}6^*; 4{,}5 \cdot 10^{-3}$ %
Bauxit 6	$5{,}8 \cdot 10^{-3}$ %	$6{,}0; 6{,}1; 5{,}7^*; 5{,}8^*; 5{,}8 \cdot 10^{-3}$ %
Tonerde (Ga angereichert)	0,83%	0,80; 0,80; 0,79; 0,81* %
Tonerde (Calciniert)	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$ %	$2{,}0; 1{,}9; 2{,}1 \cdot 10^{-3}$ %
Hüttenaluminium 1		$4{,}0; 4{,}3^*; 4{,}2 \cdot 10^{-3}$ %
Hüttenaluminium 2		$3{,}0; 3{,}2^*; 3{,}1 \cdot 10^{-3}$ %
Synthetisches zinkblendeanaloges Gemisch 3,5—6,2 g	100 μg 200 μg	99; 103 μg 201; 197; 199 μg
Zinkblende 1		$7{,}8; 8{,}0^* \cdot 10^{-3}$ %
Zinkblende 2		$1{,}3; 1{,}2^* \cdot 10^{-3}$ %

* In diesen Fällen waren den Proben abgemessene Ga-Mengen zugesetzt worden, die mit durch den Analysengang geführt wurden. Die zugesetzten Ga-Mengen betrugen die Hälfte bis das Doppelte des in den Proben vorhandenen Ga. Nach Abzug dieser Mengen von den analytisch gefundenen wurden die mit * bezeichneten Werte erhalten.

der so mit ausreichender Genauigkeit gefundenen Normalität der Probelösung an freier HCl und dem im Meßkolben verbliebenen Restvolumen berechnet man die Mengen an konz. Salzsäure und/oder Wasser, die zugesetzt werden müssen, um nach erneutem Auffüllen zur Marke eine 5,5 n salzsaure Probelösung zu erhalten. Die Probelösung wird im Scheidetrichter bis zur schwachen Violettfärbung mit 5,5 n salzsaurer 10%iger $TiCl_3$-Lösung versetzt und anschließend 4mal mit Äther ausgeschüttelt, wobei jeweils $^1/_3$ des Volumens der wäßrigen Phase an Äther verwendet wird. Ist die Al-Konzentration hoch, so kann sich unter Umständen eine dritte flüssige Phase ausbilden. In diesem Fall verdünnt man mit 5,5 n Salzsäure, bis beim erneuten Durchschütteln die dritte Phase verschwindet. Die vereinigten Ätherextrakte werden 2mal mit jeweils $^1/_{10}$ ihres Volumens $TiCl_3$-haltiger 5,5 n Salzsäure gewaschen. Schließlich wird die Waschlösung mit dem gleichen Volumen Äther rückextrahiert, wobei notfalls erneut einige Tropfen $TiCl_3$-Lösung zugegeben werden. Die vereinigten Ätherextrakte, deren Volumen maximal 500 ml beträgt, werden abdestilliert. Den Destillationsrückstand bringt man in einen 25 ml-Meßkolben. Durch Zugeben entsprechender Mengen Salzsäure und Aceton wird eine Lösung hergestellt, die 0,5 ± 0,1 n salzsauer ist und 80 Vol-% Aceton enthält.

Die flammenphotometrische Bestimmung wird mit den optimalen Brenngasdrucken, die für Lösungen obiger Zusammensetzung vorher für den verwendeten Brenner ermittelt worden ist, und einer Spaltbreite von 0,05 mm durchgeführt. Die Gesamtintensität mißt man bei 417,2 nm, die Untergrundintensität bei 414 oder 420 nm. Die Differenz aus beiden Messungen dient zur Ermittlung des Ga-Gehaltes aus einer mit Lösungen gleicher Zusammensetzung hergestellten Eichkurve.

Bei dieser Arbeitsweise erhielten wir in Tab. 4 angegebene Ergebnisse.

Zusammenfassung

Die Empfindlichkeit der flammenphotometrischen Bestimmung von Gallium, Indium und Thallium wird durch Zusatz organischer, mit Wasser mischbarer Lösungsmittel zur wäßrigen Analysenlösung beträchtlich gesteigert. Es wird vorgeschlagen, 80 Vol-% Aceton enthaltende Lösungen zu verwenden. Beim Arbeiten mit dem Spektralphotometer PMQ II mit Flammenzusatz der Fa. Zeiss erzielt man eine 40 bis 50fache Steigerung der Empfindlichkeit. Der Einfluß der Konzentration verschiedener Säuren und der Anwesenheit von Fremdmetallen in der Analysenlösung wird geprüft. Die Zahl der Störungen ist gering. Bei extraktiver Anreicherung der genannten Elemente sind so gut wie keine Störungen zu erwarten. Die Anwendung des Verfahrens auf die Bestimmung von Gallium in verschiedenen Materialien wird beschrieben.

Unsere Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Verband der chemischen Industrie — Fonds der Chemie — gefördert, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Literatur

[1] Bode, H., u. H. Fabian: diese Z. **162**, 328 (1958). — [2] Bode, H., u. H. Fabian: diese Z. **163**, 187 (1958). — [3] Geilmann, W., H. Bode u. E. Kunkel: diese Z. **148**, 161 (1955). — [4] Herrmann, R.: Flammenphotometrie, S. 281. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1956. — [5] Lagos, A. E.: Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Volume 8, 1956, S. 307. — [6] Meloche, V. W., J. B. Ramsay, D. J. Mack u. T. V. Philip: Analyt. Chemistry **26**, 1387

(1954); vgl. diese Z. **147**, 318 (1955). — [7] Meloche, V. W., u. B. L. Beck: Analyt. Chemistry **28**, 1890 (1956); vgl. diese Z. **157**, 298 (1957). — [8] Rathje, A. O.: Analyt. Chemistry **27**, 1583 (1955); vgl. diese Z. **153**, 137 (1956). — [9] Schuhknecht, W., u. H. Schinkel: diese Z. **162**, 266 (1958). — [10] Wada, I., u. R. Ishii: Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **34**, 787 (1938).

Prof. Dr. Helmut Bode, Hannover, Körnerstraße 6

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck, in Zusammenarbeit mit der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster

Photometrische Bestimmung kleiner Eisenmengen mit Pyridin-2-aldoxim

Von

Heinrich Hartkamp

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. Mai 1959)

Lösungen von Eisen(II)-ionen werden nach Zusatz von Pyridin-2-aldoxim* in ammoniakalischem oder schwach alkalischem Medium intensiv rot[2]. Die hohe Empfindlichkeit dieser Reaktion legt den Gedanken nahe, sie zur Grundlage eines quantitativen Bestimmungsverfahrens für kleine Eisenmengen zu machen, zumal mit anderen Kationen keine vergleichbaren Farbreaktionen beobachtet werden. Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß Pyridin-2-aldoxim sowohl hinsichtlich der Selektivität seiner Reaktion mit zweiwertigem Eisen als auch hinsichtlich der Beständigkeit des dabei entstehenden Chromophors gegenüber äußeren Einwirkungen hervorragend zur Bestimmung des Eisens geeignet ist.

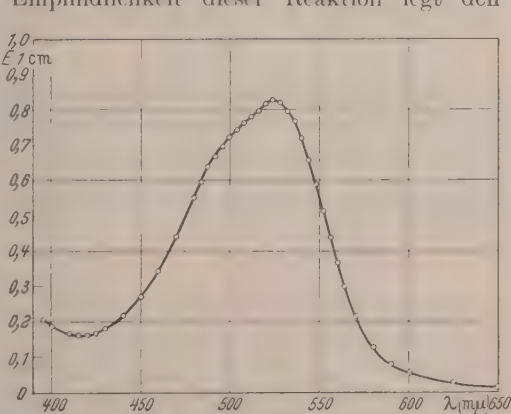


Abb. 1. Lichtabsorption des Eisen(II)-chelates mit Pyridin-2-aldoxim. Unicam SP 600; d = 1,000 cm; Messung gegen Blindlösung. C_{Fe} = 4,00 γg/ml = $7{,}18 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. ε_{620} = 11500 $[l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$

In den roten Lösungen, deren Absorptionsspektren die Abb. 1 zeigt, liegt das Eisen in Form einer Komplexverbindung mit Pyridin-2-aldoxim

* Hersteller: Chemische Fabrik Dr. F. Raschig, Ludwigshafen/Rh.

vor, für deren Zusammensetzung das Jobsche Verfahren der kontinuierlichen Variation das Molverhältnis Fe:Pyridin-2-aldoxim = 1:3 liefert (Abb. 2). Im elektrischen Feld bewegt sich der Komplex langsam zur Anode, es ist demnach als anionisches Chelat mit drei Chelatringen zu formulieren. Die im Strukturbild gezeichnete koordinative Bindung des Eisens an den Oximstickstoff und den Pyridinstickstoff als Donatoren konnte zwar bisher nicht unmittelbar bewiesen werden; man kann jedoch, wie ein Versuch zum Aufbau des Chelates aus Atomkalottenmodellen zeigt, nur auf die oben dargestellte Weise zu ebenen und hinlänglich

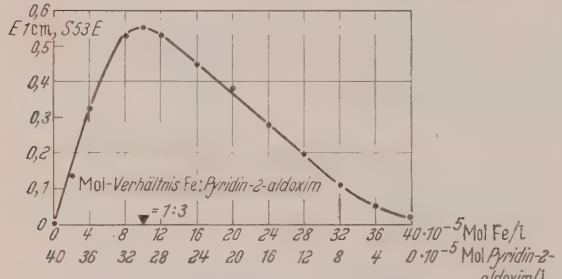
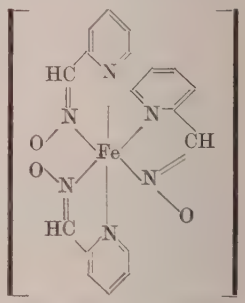


Abb. 2. Ermittlung der Chelatzusammensetzung mit Hilfe des Jobschen Verfahrens der kontinuierlichen Variation. Elko II, Glühlampe, Filter S 53 E; d = 1,003 cm, Messung gegen Wasser; die Meßlösungen waren 0,4%ig an Natriumcitrat und 1,5n ammoniakalisch



spannungsfreien Chelatstrukturen gelangen. Die angegebene Struktur ist weitgehend analog den Strukturen der chemisch sehr ähnlichen Eisen(II)-chelate mit 2,2′-Dipyridyl, o-Phenanthrolin und deren Derivaten, in welchen ebenfalls fünfgliedrige Chelatringe mit der Konfiguration I vorliegen.

I

Die Lösungen dieser Chelate sind bekanntlich ebenfalls rot oder rotorange gefärbt. Bei der angegebenen Chelatstruktur sind zahlreiche optische und geometrische Isomere möglich, bisher konnten aber noch keine Anzeichen dafür gefunden werden, daß solche Isomeren tatsächlich auftreten.

Der Komplex ist in Wasser sehr leicht löslich. Beim Eindunsten konzentrierter wäßriger Lösungen erhält man erst in der letzten Phase der Trocknung einige schlecht ausgebildete Kristalle. Etwas leichter kann man den Komplex in festem Zustand in Form eines schwarzen Kristall-

pulvers durch Auflösen von metallischem Eisen in einer methanolischen Lösung von Pyridin-2-aldoxim und anschließendes Eindunsten erhalten.

Aus wäßrig-ammoniakalischen Lösungen läßt sich das Chelat mit Benzol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Diäthyläther oder Cyclohexanon nicht extrahieren, mit n-Butanol oder Amylalkohol nur zu einem kleinen Teil. Die Extrahierbarkeit nimmt etwas zu, wenn man der wäßrigen Phase merkliche Mengen Butylammoniumchlorid zusetzt. Diese Befunde stützen die oben geäußerte Auffassung, nach welcher das Chelat als Ion vorliegt.

In mineralsauren Lösungen ist der Komplex nicht beständig. Mit zunehmender Basizität des Reaktionsmediums bildet er sich in zwei Stufen.

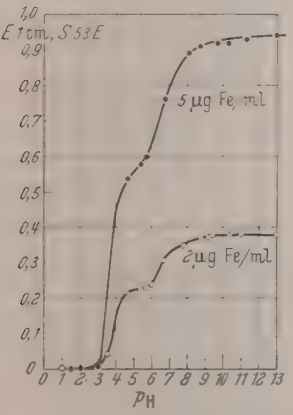


Abb. 3. p_H-Abhängigkeit der Extinktionsmeßwerte beim Eisen(II)-chelat mit Pyridin-2-aldoxim. Elko II, Glühlampe, Filter S 53 E; d = 1,003 cm, Messung gegen Wasser

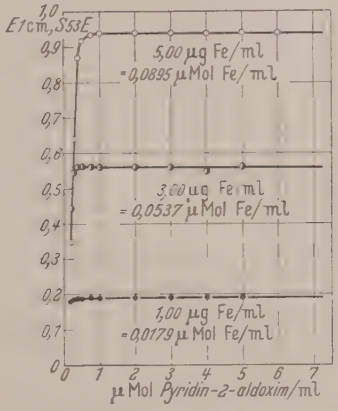


Abb. 4. Die Bildung des Eisen(II)-pyridin-2-aldoxim-chelates als Funktion der Reagensmenge. Elko II, Glühlampe, Filter S 53 E, d = 1,003 cm, Messung gegen Wasser

Dies zeigt der in Abb. 3 dargestellte, bei zwei verschiedenen Eisenkonzentrationen gemessene Verlauf der Extinktion in Abhängigkeit vom p_H-Wert.

Im Bereich von p_H 10 bis p_H 13 ist der Komplex stabil*. Er bildet sich in diesem Bereich auch in der Kälte sehr rasch und schon bei verhältnismäßig kleinen Reagensüberschüssen (Abb. 4). Die an ammoniakalischen Lösungen im Bereich des Absorptionsmaximums gemessenen

* Der Wert der Komplexkonstanten ist bislang noch nicht gemessen worden. Er ist aber, wie der nachstehend beschriebene Versuch lehrt, zweifellos sehr hoch. Versetzt man nämlich eine Ferroinlösung [Tris-(o-Phenanthrolin-eisen(II)] mit einer annähernd stöchiometrischen Menge von Pyridin-2-aldoxim in schwach ammoniakalischer Lösung ($p_H \approx 9$), so geht nach kurzem Erwärmen die Orangefarbe des Eisen(II)-o-phenanthrolin-chelates in die rote Farbe des Eisen(II)-pyridin-2-aldoximchelates über. Demnach ist der Wert der Komplexkonstanten höher anzusetzen als der mit pK = 21 angegebene Wert für das o-Phenantrolinchelat.

Extinktionen lassen bei normalem Arbeitstempo keine Zeitabhängigkeit erkennen und bleiben über lange Zeiträume unverändert (Tab. 1).

Tabelle 1. *Zeitliche Beständigkeit des Eisen(II)-pyridin-2-aldoxim-chelates* C_{Fe} = 5,0 µg/ml; Elko II, Glühlampe, Filter S 53 E; d = 1,003 cm, Messung gegen Wasser

Alter der Lösung (Std)	0,05	6	28	30	48
Extinktion E	0,940	0,939	0,940	0,940	0,939

Der Einfluß der Meßtemperatur auf die Meßwerte ist nicht im einzelnen untersucht worden. Er ist jedoch nicht groß. Nach überschlägigen Messungen bei 20 °C und bei 60 °C ist der Temperaturkoeffizient $(\Delta E/E) \cdot 100/\Delta T$ negativ und hat ungefähr den Wert −0,05%/°C.

Auch größere Reagensüberschüsse und größere Ammoniakmengen (Abb. 4 und Tab. 2) sind ohne merklichen Einfluß.

Tabelle 2. *Einfluß von Ammoniak auf die Meßwerte* C_{Fe} = 5,0 µg/ml; Elko II, Glühlampe, Filter S 53 E; d = 1,003 cm, Messung gegen Wasser

C_{NH_3} (Mol/l)	0,15	0,45	0,75	1,50
Extinktion E	0,934	0,940	0,940	0,940

Die Meßwerte sind schließlich auch unabhängig von der Art des zur Reduktion von vorgelegtem dreiwertigem Eisen verwendeten Reduktionsmittels. Sie erreichen auch die gleiche Höhe, wenn man das Reagens und ein geeignetes Reduktionsmittel zu ammoniakalischen Suspensionen von Eisen(III)-hydroxyd gibt; in diesem Falle muß man die Lösungen einige Minuten lang auf dem siedenden Wasserbad erwärmen.

Tabelle 3. *Einfluß des Reduktionsmittels auf die Extinktionsmeßwerte* Elko II, Glühlampe, Filter S 53 E, d = 1,003 cm; Messung gegen Wasser

C_{Fe} (µg/ml)	2,0		5,0	
Reduktionsmittel	E	D (%)	E	D (%)
Hydroxylammoniumchlorid	0,378	41,97	0,940	11,56
Thioglykolsäure	0,379	41,89	0,940	11,50
Phenylhydraziniumchlorid	0,379	41,89	0,940	11,52
Ascorbinsäure	0,379	41,83	0,940	11,50
Hydroxylammoniumchlorid (zur ammoniakalischen Lösung zugesetzt)	0,378	41,99	—	—

Hydrazinsulfat und Natriumsulfat sind wegen zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit ungeeignet; bei der Reduktion mit Natriumdithionit treten Störungen durch kolloidal ausgeschiedenen Schwefel auf, insbesondere bei höheren Eisengehalten.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist groß. Für die Molarextinktion bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums ergibt sich aus wiederholten Messungen des Spektrums bei verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken der Wert $E_{525} = 11500 \pm 20$ ($l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Die aus den statistischen Schwankungen der Blindwerte errechnete Nachweisgrenze[3] liegt bei etwa 20—30 ng (Nanogrammen) Fe/ml*. Die im Bereich der maximalen Absorption gemessenen Extinktionen folgen, wie man der Eichkurve in Abb. 5 entnimmt, mindestens bis zu Gehalten von 7 μg Fe/ml dem Beerschen Gesetz. Sie sind sehr gut reproduzierbar. Die Tab. 4 zeigt, daß die relative Standardabweichung (Varianz) erst bei Eisengehalten von weniger als 0,5 μg/ml größer als 1% wird.

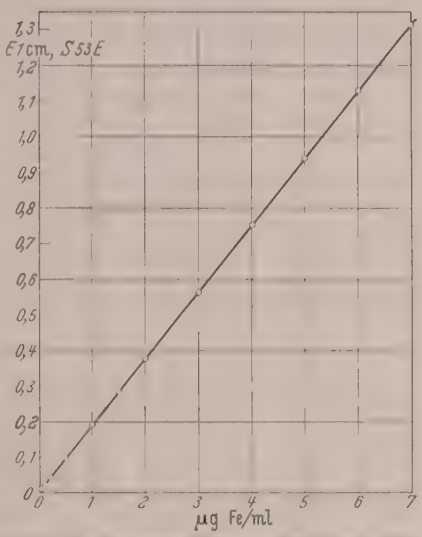


Abb. 5. Eichkurve zur photometrischen Eisenbestimmung mit Pyridin-2-aldoxim. Elko II, Glühlampe, Filter S 53 E; d = 1,003 cm, Messung gegen Wasser

Selbst bei einer Gesamtmenge von nur 500 ng Eisen in einem Volumen von 10 ml (50 ng/ml) beträgt der mittlere Bestimmungsfehler nur einige Prozente.

Die Messungen werden durch die Mehrzahl der üblichen Kationen und Anionen und durch viele gebräuchliche Komplexbildner nicht gestört, selbst wenn deren Menge die des zu bestimmenden Eisens um mehrere Zehnerpotenzen übertrifft. In einzelnen Fällen läuft die Reaktion etwas langsamer ab, so etwa bei Anwesenheit größerer Mengen von Fluorid- oder Phosphationen. Das ist auf die schwierige Reduktion des in solchen Proben vorhandenen komplexen Fluoferrates(III) bzw. schwerlöslichen Eisen(III)-phosphates zurückzuführen. Wesentliche Störungen werden vor allem durch Vanadium, Chrom, Kobalt, Nickel, Mangan und Kupfer verursacht. Die Ionen dieser Elemente bilden mit Pyridin-2-aldoxim gelb oder braun gefärbte Komplexverbindungen, deren langwellige Absorptionsflanken bis in das für die Eisenbestimmung benutzte Spektralgebiet

* Diesem Wert liegen 2 Meßreihen von Blindwerten mit 15 bzw. 25 Messungen zugrunde, welche die Werte $E_{25} = 0{,}0019 \pm 0{,}0010$ und $E_{15} = 0{,}0013 \pm 0{,}0007$ ergeben haben. Bei diesen und bei allen anderen im Text erwähnten Messungen werden handelsübliche Reagentien ohne weitere Reinigung benutzt. Sicherlich läßt sich die Nachweisgrenze bei Verwendung sorgfältig gereinigter Chemikalien zu kleineren Eisengehalten verschieben.

hineinreichen und zu merklichen Fehlern bei der Eisenbestimmung führen, sofern die Mengen der betreffenden Elemente mehr als 2—10mal so groß sind wie die des Eisens. Sind die Mengen klein (< 10 μg/ml) und bekannt, so läßt sich ihr störender Einfluß mit Hilfe von Korrekturkurven eliminieren. In anderen Fällen empfiehlt es sich, das Eisen vor der photometrischen Bestimmung nach der von H. SPECKER u. W. DOLL[1,4] angegebenen Arbeitsvorschrift durch Extraktion mit Isobutylmethylketon aus wäßriger Salzsäure bzw. Lithiumchloridlösung abzutrennen. Dafür

Tabelle 4. *Statistik der Eichkurve*
Probenvorbereitung siehe Arbeitsvorschrift. Elko II, Glühlampe, Filter S 53 E, Messung gegen Wasser, $d = 1{,}003$ cm

Vorgelegtes Eisen		Volumen	Anzahl der Messungen	Mittelwert der Extinktion	Standard abweichung	Varianz	$\frac{E - E_0}{C}$
Menge μg	Konzentration μg/ml	ml	N	$\bar{E}_N$	S_E	V_E (%)	
0	0	100	15	0,0013	0,00068	54,0	
0,50	0,05	10	11	0,0149	0,00053	3,6	0,272
5,0	0,05	100	5	0,0103	0,00019	1,9	0,180
10	0,1	100	10	0,0195	0,00024	1,2	0,182
10	1,0	10	6	0,1908	0,00155	0,8	0,189
20	0,2	100	10	0,0392	0,00048	1,2	0,189
50	0,5	100	10	0,0967	0,00066	0,7	0,190
100	1,0	100	10	0,1904	0,00040	0,21	0,189
200	2,0	100	10	0,3751	0,00040	0,11	0,187
300	3,0	100	10	0,5628	0,00106	0,19	0,187
400	4,0	100	10	0,7478	0,00176	0,24	0,187
500	5,0	100	10	0,9366	0,00155	0,17	0,187

sind weiter unten Beispiele angegeben. Die Bildung schwerlöslicher Niederschläge läßt sich mit den gewöhnlichen Maskierungsreagentien, z.B. mit Weinsäure oder Citronensäure bzw. deren Salzen, vermeiden. Dies ist auch in vielen Fällen bei den in Tab.5 der zusammengestellten Messungen geschehen, die den Einfluß zahlreicher verschiedener Fremdionen auf die Analysenresultate erkennen lassen. Die Fremdionen wurden als Lösungen analysenreiner Verbindungen zugesetzt, deren mögliche Eisengehalte nicht bestimmt und daher auch nicht berücksichtigt wurden.

Die Bestimmungen sind gut reproduzierbar. Dies sei am Beispiel der Eisenbestimmung in einer Aluminiumlegierung gezeigt. Für die Legierung ist vom Hersteller folgende Zusammensetzung angegeben worden: Al: 99,20%, Fe: 0,27%, Si: 0,20%, Zn: 0,12%, Mg: 0,06%, Mn: 0,06%, Cu: 0,05%, Ti: 0,04.

Die wiederholte Bestimmung nach dem hier beschriebenen Verfahren ergab die in Tab.6 angegebenen Werte.

Tabelle 5. *Der Einfluß von Fremdionen auf die Meßergebnisse*
Die Tabelle enthält die Ergebnisse von Einzelmessungen

Nr.	Fremdionen: Art Wertigkeit	Menge (µg/ml)	Zugesetzte Verbindung	Gegebene Eisenkonzentration (µg/ml) 1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
				Gefundene Eisenkonzentration (µg/ml)				
1	Ag^{I}	1080	$AgNO_3$ [b]	1.01	2.01	3.02	4.00	4.98
2	Al^{III}	1000	$AlCl_3$ [a) c)]	1.00	2.00	2.96	3.99	5.00
3	As^{III}	910	$AsCl_3$ [c)]	1.00	2.00	3.00	3.99	5.04
4	Ba^{II}	1000	$BaCl_2$ [a)]	1.01	2.00	2.94	4.00	4.99
5	Ca^{II}	800	$CaCl_2$	1.01	2.03	3.03	4.05	5.07
6	Cd^{II}	1000	$CdCl_2$ [a) d)]	1.01	2.00	3.02	4.00	5.06
7	Ce^{IV}	560	$Ce(SO_4)_2$ [a) c)]	1.00	2.01	3.03	3.99	5.00
8	Co^{II}	10	$CoCl_2$ [a) c)]	1.02	2.03	3.02	4.02	5.03
	Co^{II}	20	$CoCl_2$	1.06	2.06	3.12	4.05	5.07
	Co^{II}	50	$CoCl_2$	1.12	2.11	3.12	4.09	5.10
	Co^{II}	100	$CoCl_2$	1.16	2.03	2.95	3.81	4.70
9	Cr^{VI}	20	K_2CrO_4 [c)]	1.20	1.95	3.34	4.35	5.45
10	Cu^{II}	10	$CuCl_2$ [c)]	1.09	2.09	3.11	4.09	5.09
	Cu^{II}	20	$CuCl_2$ [c)]	1.16	2.17	3.17	4.18	5.16
	Cu^{II}	50	$CuCl_2$ [c)]	1.43	2.45	3.44	4.45	5.46
	Cu^{II}	100	$CuCl_2$ [c)]	1.89	2.87	3.88	4.89	5.87
	Cu^{II}	200	$CuCl_2$ [c)]	2.35	3.50	4.50	5.47	—
11	Ga^{III}	214	$Ga_2(SO_4)_3$ [a) c)]	0.99	2.00	3.00	3.99	5.01
12	Ge^{IV}	157	$(NH_4)_2GeO_3$ [c)]	1.00	2.00	3.02	3.99	5.00
13	Hg^{II}	2000	$Hg(NO_3)_2$ [b) c)]	1.02	2.02	3.03	4.02	5.05
14	K^{I}	910	K_2SO_4	1.00	2.00	2.97	4.00	5.00
15	Li^{I}	700	$LiCl$	1.01	2.02	3.02	4.03	5.02
16	Mn^{II}	10	$MnCl_2$ [a) c)]	1.08	2.14	3.22	4.24	—
	Mn^{II}	20	$MnCl_2$	1.06	2.15	3.18	4.25	5.31
17	Mo^{VI}	1190	Na_2MoO_4 [c)]	1.00	2.00	2.98	3.98	5.00
18	Na^{I}	920	$NaNO_3$	1.01	2.00	2.99	4.00	5.02
19	NH_4^+	500	NH_4Cl	1.00	2.00	2.97	3.98	5.00
20	Ni^{II}	10	$NiCl_2$ [a) c)]	1.04	2.05	3.04	4.03	5.05
	Ni^{II}	20	$NiCl_2$	1.09	2.08	3.11	4.08	5.09
	Ni^{II}	50	$NiCl_2$	1.23	2.23	3.23	4.24	5.25
	Ni^{II}	100	$NiCl_2$	1.39	2.37	3.34	4.34	5.37
21	Pb^{II}	1000	$Pb(NO_3)_2$ [a) c)]	0.99	2.00	3.01	4.01	5.04
22	Sb^{V}	1140	$H(SbCl_6)$ [a) c)]	0.97	1.98	3.00	3.97	4.98
23	Se^{IV}	1000	H_2SeO_3 [b) c)]	1.02	1.80		4.03	5.02
24	Sn^{IV}	565	$(NH_4)_2SnCl_6$ [a) c)]	1.04	1.98	2.97	3.98	4.95
25	Sr	1000	$SrCl_2$ [a)]	0.99	1.99	3.02	4.09	5.02
26	Te	1000	[a) c)]	—	0.75	0.96	0.82	1.37
27	Th^{IV}	1160	$Th(NO_3)_4$ [a) c)]	0.89	1.86	2.84	3.76	4.56
28	Ti^{IV}	144	$Ti(SO_4)_2$ [a) c)]	0.98	2.00	3.10	3.97	5.01
29	Tl^{III}	765	$TlCl_3$ [a)]	0.78	1.58	2.18	2.91	3.55
30	U^{VI}	196	$UO_2(NO_3)_2$ [a) c)]	1.02	2.02	3.02	4.02	5.02
31	V^{V}	20	NH_4VO_3 [c)]	1.15	2.16	3.17	4.14	5.14
	V^{V}	50	NH_4VO_3 [c)]	1.38	2.31	3.34	4.30	5.26
	V^{V}	100	NH_4VO_3 [c)]	1.75	2.75	3.75	4.62	5.66
32	W^{VI}	200	Na_2WO_4 [c)]	0.99	1.98	2.97	3.98	4.95

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Nr.	Fremdionen: Art Wertigkeit	Menge (µg/ml)	Zugesetzte Verbindung	Gegebene Eisenkonzentration (µg/ml): 1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
				Gefundene Eisenkonzentration (µg/ml)				
33	Zn^{II}	1000	$ZnCl_2$ [a) c)]	0,98	2,00	3,02	4,02	5,04
34	Zr^{IV}	513	$ZrOCl_2$ [a)]	1,02	2,00	3,00	3,97	4,95
35	F^-	1050	NH_4F [c)]	1,00	2,00	2,99	3,98	5,00
36	Cl^-	750	NaCl	1,01	2,00	2,97	3,99	5,00
37	Br^-	1150	NaBr	1,01	2,00	2,97	4,00	5,01
38	NO_3^-	1250	$NaNO_3$	1,01	2,01	3,02	4,02	5,01
39	HPO_4^{--}	750	$(NH_4)_2HPO_4$ [d)]	1,00	2,00	2,98	3,99	5,00
40	$B_4O_7^{--}$	1000	$Na_2B_4O_7$ [c)]	1,01	2,00	3,01	3,99	5,00
41	SO_4^-	750	$(NH_4)_2SO_4$	1,00	2,00	2,96	3,98	5,00
42	SO_3^{--}	950	Na_2SO_3 [c)]	1,02	2,02	3,01	4,00	5,00
43	$S_2O_3^{--}$	1120	$Na_2S_2O_3$	1,00	1,99	3,00	4,00	5,01
44	$H_3CCO_2^-$	1100	H_3CCO_2Na [c)]	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
45	$C_2O_4^{--}$	900	$(NH_4)_2C_2O_4$ [c)]	1,01	2,00	3,00	4,00	5,00
46	Citrat	900	Na-Citrat [c)]	0,98	2,00	3,00	3,99	5,00
47	Tartrat	750	KNa-Tartrat	1,00	2,00	3,00	3,99	5,00
48	ÄDTE	2920 (= 10 µ Mol)	Na_2ÄDTE [c]	0,41	0,62	0,89	1,07	1,15
	ÄDTE	292	Na_2ÄDTE [c)]	0,88	1,62	2,42	2,63	3,41
	ÄDTE	29,2	Na_2ÄDTE [c)]	0,82	1,78	2,59	3,61	4,23

[a)] Mit Zusatz von 500 mg Citrat. — [b)] Bei der Reduktion scheiden sich Ag, Hg, Se und Te elementar ab; die Lösungen wurden nach Filtration gemessen. — [c)] Lösungen zum Sieden erhitzt. — [d)] Lösungen 5 min lang zum Sieden erhitzt.

Tabelle 6. *Eisenbestimmung in Aluminium*

Einwaage (mg)	gefundene Eisenmenge	Prozent Fe
101,3	258,9 µg	0,255
100,0	252,5 µg	0,253
100,6	253,0 µg	0,252
100,0	255,1 µg	0,255
100,7	257,2 µg	0,255
		$0{,}254 \pm 0{,}001_4$

Trennt man das Eisen vor der photometrischen Bestimmung durch Extraktion mit Isobutylmethylketon aus Lithiumchlorid-haltiger Lösung[1] ab, um Störungen durch größere Mengen von Kupfer, Kobalt, Mangan und Nickel auszuschalten, so findet man bei etwas größerer Streuung der Meßwerte die vorgelegten Eisenmengen mit befriedigender Genauigkeit wieder (Tab. 7).

Tabelle 7. *Eisenbestimmung nach extraktiver Abtrennung*

Gegebene Eisenmenge	Zusatz	Anzahl der Bestimmungen	Gefundene Eisenmenge
100 µg	—	10	$99 \pm 1{,}8$ µg
200 µg	—	5	$198 \pm 0{,}5$ µg
100 µg	100 mg Ni	5	$98 \pm 2{,}4$ µg
100 µg	100 mg Co	5	$98 \pm 1{,}0$ µg

Arbeitsvorschrift

Das in geeigneter Weise aufgeschlossene, in saurer Lösung vorliegende Probenmaterial wird in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und mit 1 ml 10%iger Hydroxylammoniumchloridlösung und 5 ml einer schwach ammoniakalischen 0,1 m Pyridin-2-aldoximlösung versetzt. Zur Maskierung mit Ammoniak fällbarer Begleitmetalle setzt man gegebenenfalls 5 ml einer 10%igen Natriumcitratlösung hinzu, erwärmt nach Zusatz von 5 ml konz. Ammoniaklösung und füllt nach Abkühlung mit Wasser bis zur Marke auf. Bei Anwesenheit von Fluoriden oder Phosphaten erwärmt man vor dem Auffüllen 10 min lang im siedenden Wasserbad. Bei kleinen Probenmengen sind das Meßvolumen und die Reagensmengen entsprechend zu verringern. Die aufgefüllten Lösungen werden bei Raumtemperatur gegen reines Wasser in 1 cm-Küvetten bei 525 mμ oder einer geeigneten Filterwellenlänge photometriert. Den zugehörigen Eisengehalt entnimmt man einer in gleicher Weise mit reinen Eisenlösungen aufgestellten Eichkurve. Im vorliegenden Falle wurden die Messungen mit dem Photometer Elko II der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, mit Glühlampe und Filter S 53 E vorgenommen. Die Extinktionsmeßwerte wurden über die Eichfunktion $Ca_{Fe} = F\,(E_x - E_L)/d$ (E_x = Meßwert, E_L = mittlerer Blindwert, d = Schichtdicke) in Konzentrationen (μg/ml) umgerechnet. Für den Faktor F ergab sich der Wert $F = 5{,}331$.

Zusammenfassung

Eisen(II)-ionen bilden mit Pyridin-2-aldoxim in schwach basischem Medium ein stabiles Chelat, dessen intensive, rote Farbe zur empfindlichen und weitgehend selektiven photometrischen Eisenbestimmung benutzt wird. Die Bestimmung wird von nur wenigen Substanzen gestört; sie ist gut reproduzierbar und unempfindlich gegen Veränderungen der Arbeitsbedingungen. Mit der beschriebenen Arbeitsweise lassen sich Eisengehalte von 50 ng/ml bis 7 μg/ml rasch und mit guter Genauigkeit bestimmen.

Literatur

[1] Doll, W., u. H. Specker: diese Z. **161**, 354 (1958). — [2] Hartkamp, H.: Naturwissenschaften **45**, 211 (1958); vgl. diese Z. **166**, 442 (1959). — [3] Kaiser, H., u. H. Specker: diese Z. **149**, 46 (1956). — [4] Specker, H., u. W. Doll: diese Z. **152**, 178 (1956).

Dr. H. Hartkamp, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstraße 186

Aus der Medizinischen Klinik der Medizinischen Akademie Erfurt
(Direktor: Prof. Dr. SUNDERMANN)

Über Möglichkeiten einer geeichten Regulierung der Durchströmung bei gasanalytischen Stoffwechselversuchen

Von
SIEGFRIED TANNERT

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 14. Mai 1959)

Dem Abtransport und der Erfassung gebildeter gasförmiger Stoffwechselprodukte, besonders bei bakteriellen Umsetzungsvorgängen in geschlossenen Systemen, dient gewöhnlich als Vehikel irgendein Transportgas. Diesem Transportgas (Luft, N_2, H_2 usw.) kann neben der Aufgabe des Transports gleichzeitig die Aufgabe der Milieubestimmung (aerobe, anaerobe Phase) zuerteilt werden. Zur Erzeugung konstanter, damit vergleichbarer Durchströmungsverhältnisse ist eine exakte und leicht reproduzierbare Einstellung des durchfließenden Gasstromes wünschenswert. Gebräuchlich für die Regulierung in den Laboratorien sind die Schraubklemme, gegebenenfalls die relativ einfache Spaltklemme, mit welcher sich auch Flüssigkeitsströme (z.B. Bluttransfusionen) einstellen lassen. Diese Regulierungsmittel greifen am Gummischlauch durch Druck von außen regelnd an. Geeigneter sind zweifellos die von den elastischen Faktoren des Gummis und seiner Neigung zur Verklebung unabhängigen, gefetteten Glasschliffhähne.

Den bisher geschilderten Verfahren fehlt im Serienversuch jedoch eine leicht zu bewerkstelligende, reproduzierbare, konstante Gasdurchlaßregulierung. Sie läßt sich nur mit großem Zeitaufwand stets von neuem mit Mühe erreichen. Diese umständlichen Verfahren sind infolgedessen für serienmäßige, zeitgebundene Stoffwechseluntersuchungen, bei denen ein gleichzeitiges Anlaufen verlangt wird, unvorteilhaft. Andererseits ist auch ein konstanter Gasdurchstrom zwischen zeitlich folgenden Versuchsserien untereinander mit diesen Verfahren nur schwer zu verwirklichen.

Im folgenden sollen Möglichkeiten einer konstanten Regulierung des Gasstromes besprochen werden, die auf dem Prinzip der einfachen Glascapillare und der Anwendung von Watte beruhen.

Herstellung und Eichung der Glascapillarventile

Als Ausgangsmaterial dienen 2 Glasrohre derselben Glasart, die so beschaffen sind, daß sie sich mit nur geringfügigem Spielraum ineinander schieben lassen. Ihre äußeren Durchmesser betragen etwa 8 mm bzw. 6,5 mm. Das innere, engere Rohr

wird nun einendig capillar relativ dünn und lang ausgezogen. Eine derartig feine Capillare bietet der hindurchströmenden Luft einen erheblichen Widerstand.

Die Eichung, d. h. die Herstellung einer Capillare mit ganz bestimmter Blasendurchtrittszahl in der Minute, geschieht in der Weise, daß ihre Länge mit einer scharfen Rasierklinge Stück um Stück solange verkürzt wird, bis der Widerstand, den sie dem Luftdurchgang entgegensetzt, soweit vermindert ist, daß er der jeweils gewünschten Blasendurchtrittszahl entspricht, beispielsweise 10, 20, 40 . . . 100, 120 Blasen/Minute. Als Eichgerät dient ein Blasenzähler, ein waschflaschenartig hergerichteter Erlenmeyer-Kolben von 200 ml, in den ein Perlrohr von bestimmter Weite und Wandstärke senkrecht in Wasser eintaucht mit einem Bodenabstand von etwa 1 cm. Auf diese Weise kann das Abperlen der Gasblasen vom unteren Rohrende frei und ungehindert erfolgen. Eine Eichung der Capillare bei konstanter Eintauchtiefe des Perlrohres sowie konstant angelegtem Unterdruck (entsprechend einer Wassersäule von 20—30 cm Höhe) ist somit möglich.

Die geeichte Capillare wird nunmehr in das äußere, weitere Schutzrohr, dessen Ende an der einen Seite leicht konisch abgeschmolzen ist, eingeschoben und fällt infolge der Verjüngung nicht durch. An dieser konischen Verjüngung erfolgt jetzt die Verschmelzung beider Röhren in dünner Linie. Während des Verschmelzungsvorganges empfiehlt es sich, von der Gegenseite her ein grobcapillares Zentrierungsröhrchen einzuführen, welches die geeichte Capillarspitze zentrierend aufnimmt. Sind beide Rohre verschmolzen, dann wird das entgegengesetzte Ende des äußeren Rohres ebenfalls konisch abgeschmolzen, etwa 2 cm von der Capillarspitze entfernt. Bei diesem Vorgehen kommt es zu keiner temperaturbedingten Erweichungsschädigung und Eichungsveränderung der Spitze. Die Capillare ist nunmehr verletzungssicher im äußeren Schutzrohr aufbewahrt (Abb. 1). Die beiderseits konische Begrenzung des Ventils erleichtert später das Einsetzen in Gummischläuche.

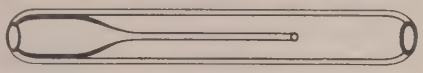


Abb. 1. Glascapillarventil

Ein sauberes, staubfreies Aufbewahren des Glascapillarventils ist Voraussetzung für eine einwandfreie und jederzeit konstante Betriebssicherheit. Dennoch einmal in das Capillarlumen gelangte Staubpartikel, die den Durchgang verändern, lassen sich mit Preßluft leicht herauswerfen, die von der Capillarspitze in Richtung Capillarerweiterung fließen muß. Dadurch wird ein Verklemmen der Partikel in der Capillarengе vermieden. Soll die Capillare von vornherein in mehr oder weniger staubhaltiger Luft arbeiten, läßt sich ein einwandfreies Funktionieren dadurch gewährleisten, daß man bei der Herstellung ein lockeres, kurzes, praktisch keinen Widerstand erzeugendes Wattepolster als Staubfilter vorschaltet (Abb. 2). Dieses Polster besteht aus weißer, jederzeit schnell auswechselbarer Zellwollwatte, die im Bedarfsfall mit einem äußerst feinen Film aus säure- und harzfreiem Öl versehen werden kann. Dazu ölt man die Watte leicht ein und reibt gründlich ab. Der verbleibende Restfilm ist ausreichend. Der Gasstrom fließt hier über das Wattepolster in Richtung auf die Capillarspitze.

Abb. 2. Glascapillarventil mit Wattefilter

Bei Verwendung von Glascapillarventilen ist es nicht belanglos, in welcher Richtung der Gasstrom die Capillare passiert. Sehr häufig fließt der Gasstrom, der von außen her auf die Capillarspitze aufstößt, langsamer

als der Strom, der sich im inneren Rohr capillarspitzenwärts bewegt, also mit der sich verjüngenden Capillare fließt. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der jeweiligen Form der unregelmäßig begrenzten Capillarspitze und der an ihr entstehenden spezifischen Strömungswirbel. Hierüber wie über die Größenordnung der verschiedenen Gasdurchlaßgrößen bei verschiedenen Unterdrucken orientiert die folgende Tabelle.

Tabelle

Gasdurchlaßgrößen von Gascapillarventilen unterschiedlicher Eichdaten unter Anlegung verschiedener Wasserunterdrucke. Der Gasstrom fließt in den Capillaren spitzenwärts. Die Zahl in ( ) gibt die Durchlaßgröße der Ventile mit Aufstoß des Gasstromes auf die Capillarspitze an

Ventil Nr.	Wasserunterdruck in Zentimeter			Blasenzahl je
	20	25	30	
1	1 Bl. 74″ (73)″	1 Bl. 55″ (54″)	1 Bl. 44″ (44″)	Sekunde
2	8 (8)	10 (10)	12 (12)	Minute
3	15 (14,5)	20 (19,5)	24 (23,5)	Minute
4	32 (31)	40 (39)	49 (48)	Minute
5	47 (46)	60 (59)	73 (72)	Minute
6	63 (61)	80 (79)	93 (91)	Minute
7	81 (76)	100 (95)	115 (107)	Minute
8	97 (96)	120 (119)	137 (136)	Minute

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ist der Capillardurchlaß von der Höhe des angelegten Soges in der aufgezeigten Größenordnung abhängig. Es lassen sich mit dem Capillarventil beliebige, zählbare Blasengeschwindigkeiten herstellen, vor allem sehr kleine Geschwindigkeiten, wie sie in ihrer Präzision und Konstanz mit den Glasschliffhähnen praktisch nicht einstellbar sind. Es macht keine besonderen Schwierigkeiten im Fertigungsgang, ein Ventil bei konstant angelegtem Unterdruck bis auf die einzelne Blase genau zu eichen. Voraussetzung ist eine für die gewünschte Blasengeschwindigkeit entsprechend fein ausgezogene Capillare. Diese Forderung ist leicht zu erfüllen. Im Prinzip ist die Anwendung der Capillaren im Überdruck die gleiche. Auch hier kommt es zu geringen Durchströmungsdifferenzen, je nachdem, ob der Gasstrom die Capillare in dieser oder jener Richtung passiert.

Herstellung und Eichung der Watteventile

Der Durchströmungswiderstand wird bei diesen Ventilen durch weiße Zellwollwatte erzeugt, die mit einem Glasstab in ein Glasrohr von etwa 6,5 mm äußerem Durchmesser fest eingestopft wird. Durch weiteres Stopfen läßt man den Durchströmungswiderstand solange ansteigen, bis die mit einem Blasenzähler ermittelte und gewünschte Blasendurchtrittszahl in der Minute erreicht ist. Als Widerlager für die Wattestopfung dient auf der einen Seite eine Einkerbung, mit einer Zange in das erwärmte Glasrohr gesetzt, am anderen Ende ein kleineres Glasrohr, welches in das größere eingeschoben wird, bis es die Wattestopfung berührend begrenzt. Schließlich werden die ineinander gesteckten Rohre etwa 2 cm vom Watteende

entfernt miteinander konisch verschmolzen (Abb. 3). Es geschieht in derselben Weise wie bei der Herstellung der Glascapillarventile. Während des Verschmelzens kommt es zu keiner Temperaturschädigung der Watte. Sie bleibt weiß. Das auf eine bestimmte Blasendurchgangszahl geeichte Watteventil verändert allerdings in den

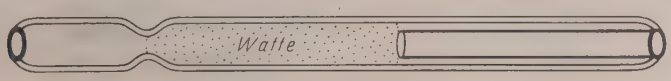


Abb. 3. Watteventil

1—2 folgenden Tagen die Eichzahl insgesamt um 2—5% im Sinne einer Beschleunigung des Gasdurchlasses. Diese Erscheinung ist auf ein nachträgliches geringfügiges Ausdehnen des Wattepolsters an seinen Stopfenden und einer dadurch bedingten Verminderung des Durchströmungswiderstandes zurückzuführen.

Vor- und Nachteile der Capillar- und Watteventile gegenüber den allgemein üblichen Regulierungsverfahren

Mit einem geeichten Glascapillarventil läßt sich jederzeit ein ganz bestimmter Blasendurchgang je Minute durch ein Stoffwechselsystem ohne Zeitverlust mühelos und konstant erreichen. Besonders für den Serienversuch ist dieser Gesichtspunkt von praktischer Bedeutung. Zeitgebundene Versuche können sofort geeicht beginnen. Hier versagen die allgemein üblichen Regulierungsverfahren mit Glasschliffhähnen und Schraubklemmen völlig, da ihre Einstellung zu umständlich und zeitraubend ist, darüber hinaus auch zu ungenau in der Reproduktion der Werte. Die Glascapillarventile sind aus einfachstem Material billig und stabil herstellbar, bedürfen keinerlei Wartung wie Einfetten usw., sind jederzeit sofort geeicht einsatzfähig, klein im Raum, gewichtsarm, durchsichtig und handlich im Gebrauch, durch äußere Einflüsse nicht verstellbar wie die Glasschliffhähne. Durch die glatte Bauart geben sie keine verfänglichen Raumhindernisse ab. Die gleichen Vorteile bieten die Watteventile. Ein Nachteil liegt in der durch die Eichung nun einmal starr festgelegten, nicht variierbaren Durchlaßgröße. Hier helfen die anderen üblichen Verfahren oder ein Ventil mit anderem Eichdatum. Die Watteventile laufen bei nicht wesentlich erhöhtem Feuchtigkeitsgehalt des Gases einwandfrei und sauber, wenngleich den Glascapillarventilen infolge ihrer absoluten Starre an der für die Wirkung wesentlichen Capillarspitze der Vorzug einer noch größeren Präzision zukommt. Störend auf den Betrieb von Glascapillarventilen vermögen sich loslösende Partikel aus Gummischläuchen mit locker anliegendem, starkem Talkumbelag auszuwirken. Von diesem Nachteil sind allerdings auch die anderen üblichen Verfahren nicht frei.

Zusammenfassung

Es wird die einfache Herstellung von geeichten und konstant arbeitenden Glascapillar- und Watteventilen beschrieben. Ihr Anwendungsgebiet sind vor allem bakterielle Stoffwechselversuche in geschlossenen Systemen.

Im Gegensatz zu den bisher üblichen Verfahren gestatten diese Ventile bei konstant angelegtem Unterdruck mühelos den sofortigen Beginn besonders zeitgebundener Versuche mit konstanter und vergleichbarer Durchströmungsgeschwindigkeit. Sie arbeiten bei Unter- wie Überdruck, auch in staubhaltiger Luft und verfügen über ein ausgedehntes Durchströmungsbereich exakt bis hinunter zu ganz geringen Durchlaßgrößen.

Oberarzt Dr. S. Tannert, Medizinische Klinik
der Medizinischen Akademie, Erfurt, Nordhäuser Str. 74

Aus dem chemischen Laboratorium der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol und dem Entwicklungslaboratorium der Brüder Reininghaus Ges. m.b.H., Graz

Über die Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen

V. Exakte Schnellbestimmung geringer Mengen von Orthophosphat in Gegenwart von Sulfat*

Von
E. Lassner, R. Püschel und R. Scharf

(Eingegangen am 19. Juni 1959)

Die klassischen, gravimetrischen Methoden zur Bestimmung von Orthophosphat sind bekanntlich sehr zeitraubend und entsprechen nicht länger den Schnelligkeitsanforderungen eines modernen Laboratoriums.

Das Bedürfnis nach volumetrischen Schnellverfahren zur Bestimmung von Phosphat geht aus zahlreichen Veröffentlichungen zu diesem Thema hervor. Komplexometrische[6], amperometrische[3] und fällungsvolumetrische Methoden wurden mitgeteilt, wobei Untersuchungen über die Fällungstitrationen in letzter Zeit mit besonderem Nachdruck betrieben wurden[1,2,5,10,11,14].

Von den verschiedenen Möglichkeiten zur *volumetrischen* Schnellbestimmung von Phosphat erachten wir die Fällungstitration als die aussichtsreichste, gestattet sie doch die Filtration erhaltener Niederschläge[6] oder die Extraktion von Phosphormolybdänsäure[3] zu umgehen. Bereits bekannte fällungstitrimetrische Verfahren zur Phosphatbestimmung sind zum Teil mit gewissen methodischen Schwierigkeiten behaftet. Als Fällungsmittel würden im sauren p_H-Bereich Blei-[8,10,13] oder Wismut-[5,10], im alkalischen p_H-Bereich Magnesium-Maßlösungen[1,2,14] angewandt. Zur Indikation des Endpunktes benutzte man für Blei Adsorptionsindicatoren,

---

* IV. Mitteilung: R. Püschel, E. Lassner und P. L. Reiser: diese Z. **166**, 401 (1959).

wie z. B. Dibromfluorescein sowie Dithizon[10], für Wismut Dithizon[11] oder Thioharnstoff[5] und für Magnesium Eriochromschwarz T[1,2,14]. Bei Verwendung von Blei- oder Wismutlösung treten durch gleichzeitig anwesendes Sulfat und Chlorid Störungen auf; diese versucht man durch Fällung des Phosphats mit Magnesium zu umgehen. Bei Verwendung von Blei oder Wismut als Titrans macht sich außerdem die Anwesenheit von Acetationen (aus der Pufferlösung) durch Komplexierung des Schwermetalls und dadurch bedingte Erhöhung der Löslichkeit des Niederschlages unangenehm bemerkbar. Die Ergebnisse der Untersuchungen bei Verwendung von Magnesiumlösungen widersprechen einander[1,14]. Außerdem ist allen bisher bekannten Verfahren gemeinsam, daß sie nur bei Vorliegen relativ größerer Mengen (10—100 mg) an Phosphat anwendbar sind. Geringere Mengen lassen sich wegen der geschilderten Schwierigkeiten, sowie ob der häufigen Verwendung relativ konzentrierter Maßlösungen und damit verbundener Erhöhung des absoluten Fehlers nicht mehr bestimmen.

Wir befaßten uns mit dem Problem der Fällungstitration von Orthophosphat eingehend und gelangten zu folgenden Ergebnissen:

1. Phosphat läßt sich in Gegenwart von Sulfat mit Cer(III)-maßlösung bei etwa p_H 7 bei Verwendung von Hexamethylentetramin als Puffer titrieren. Als Indicator dient Eriochromschwarz T. Die Methode liefert selbst bei der Bestimmung von Milligrammbruchteilen an Phosphat exakte Ergebnisse.

2. Bei Abwesenheit von Sulfat kann man mit Bleimaßlösung Phosphatmengen bis weit unter 10 mg mit sehr hoher Genauigkeit titrieren*, wenn man die Titration in hexamethylentetramin-gepufferter Lösung durchführt. Als Indicator verwenden wir in diesem Falle PAR.

Experimentelles

Wir untersuchten die Eignung der Lösungen von Pb^{2+}, Bi^{3+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+} und Ce^{3+} als Fällungsmittel für Phosphationen.

Die Versuche mit Wismut wurden aufgegeben, als sich die langsame Einstellung des Gleichgewichts zeigte. Außerdem schien das ausfallende Wismutphosphat eine relativ hohe Löslichkeit zu besitzen, so daß keine scharfen Endpunkte erhalten wurden.

Zirkonium und Thorium bildeten zwar sehr schwer lösliche Phosphatniederschläge, aber auch sehr stabile Sulfatokomplexe. Aus diesem Grunde erwiesen sie sich für unsere Zwecke als ungeeignet.

Die Verwendung von Uranyllösungen als Fällungsmittel erscheint ebenfalls nicht sehr zweckmäßig, da der entstehende Niederschlag von Uranylammoniumphosphat eine relativ hohe Löslichkeit aufweist. Man ist hier gezwungen, in mindestens 50%ig alkoholischen Lösungen zu arbeiten.

* In Kürze werden wir über die Titration von Mikrogrammengen PO_4^{3-} nach dem gleichen Prinzip berichten.

wenn man einigermaßen brauchbare Resultate erhalten will. Bei geringen Phosphatmengen versagt diese Arbeitsweise völlig.

Titration von Phosphat mit Cer(III)-maßlösung

Im Cer(III) haben wir ein Titrationsmittel gefunden, das mit Phosphat augenblicklich und in definiertem stöchiometrischen Verhältnis reagiert und das gegen Störungen durch meist mitanwesendes Sulfat völlig unempfindlich ist*. Lösungen von dreiwertigem Cer ergeben beim Einbringen in eine siedende, wäßrige, mit Hexamethylentetramin auf etwa p_H 6,6—7 gepufferte Lösung von Phosphationen einen Niederschlag, der genau 1 Atom Cer(III) auf 1 Mol Orthophosphat enthält.

Wir untersuchten eine ganze Reihe metallochromer Indicatoren auf ihre Fähigkeit in diesem p_H-Bereich freie Cer(III)-ionen anzuzeigen. Wir fanden, daß die besten Endpunkte bei Verwendung von Eriochromschwarz T erhalten werden. Bei Zugabe des ersten überschüssigen Tropfens an Titrierlösung schlägt der Indicator von Blau nach Rot um. Der Indicatorumschlag ist *reversibel*; bei Zugabe eines Tropfens Phosphat zur roten Lösung schlägt die Farbe wieder nach rein Blau um (Phosphat fällt das Cer aus dem Indicatorkomplex). Diese Reversibilität ist von Vorteil, da sich die Möglichkeit bietet, durch abwechselndes Titrieren mit Cer(III)- und Phosphatmaßlösung den Endpunkt mehrmals einzustellen und dadurch den Tropfenfehler weitgehend zu eliminieren („Pendeltitration"). Der Indicatorumschlag läßt sich durch Zusatz eines Tropfens Methylorange, das einen gelben Hintergrund bildet, kontrastreicher gestalten (Umschlag Grün-Rot). Einen gewissen Vorteil bietet die Verwendung des Indicatorsystems Zinkkomplexonat-Eriochromschwarz T[9], da die rote Farbe des Zink-Erio T-Komplexes intensiver erscheint als die des Cer(III)-Eriochromschwarz T-Komplexes. Auch bei diesem Indicatorsystem erhält man reversible Endpunkte.

Brompyrogallolrot[7] zeigt zwar einen ausgezeichneten Farbumschlag, wird aber vom gebildeten Niederschlag sehr stark adsorbiert. Die starke Färbung des Niederschlages läßt den Endpunkt nur sehr undeutlich erkennen. Mit Brenzcatechinviolett als Indicator läßt sich der Titrationsendpunkt auf $^1/_2$ Tropfen 0,01 m Cer(III)-lösung festlegen. Der blaue Cer-Indicatorkomplex wird vom Niederschlag quantitativ adsorbiert. Dies stört weiter nicht, macht aber den Indicatorumschlag beinahe irreversibel, da *nach* dem Endpunkt zugesetztes Phosphat mit dem adsorbierten Cerkomplex nur sehr langsam reagiert. Das von Flaschka u. Abdine[4] empfohlene Indicatorsystem CuÄDTA-PAN reagiert mit Cer(III) nur träge, und man erhält mit größerem Fehler behaftete Resultate. Dieser Übelstand läßt sich durch Ersatz des Kupferkomplexonates durch Zinkkomplexonat zwar beheben; die geringe Löslichkeit der PAN-Metallkomplexe erfordert aber den Zusatz von etwas Alkohol.

* Knapp vor Drucklegung dieses Manuskripts ist uns eine Methode zur Kenntnis gelangt, bei der Dihydrogenphosphationen mit einem Überschuß an Cer(III)-lösung gefällt werden. Die dabei freiwerdenden Protonen werden im Anschluß alkalimetrisch titriert [E. Ranke-Madsen u. T. Kjaergård: Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 735 (1953); vgl. diese Z. **143**, 55 (1954)].

Die Titration gegen Erio T erfolgt am zweckmäßigsten in der Siedehitze (rasche Einstellung der Gleichgewichte), wobei für intensives Rühren zu sorgen ist (heizbarer Magnetrührer).

Knapp vor Erreichen des Endpunktes tritt beim Einbringen eines Tropfens Cer(III)-maßlösung vorübergehende Rötung der Lösung ein, die jedoch sofort zurückgeht („Vorsignal"). Das Ende der Titration ist dann erreicht, wenn die Rotfärbung der Lösung bestehen bleibt.

Einfluß verschiedener Anionen und Kationen

Große Mengen von Chlorid und Nitrat und selbst ein zweihundertfacher Überschuß an Sulfat stören nicht. Anhand der weiter unten

Tabelle 1. *Titration von Phosphat mit Cer(III)-maßlösung*

Gegeben	Verbrauch ml 0,05 m Cerlösung			Gefunden	Differenz	in Gegenwart von
mg PO_4	berechnet	gefunden	Differenz	mg PO_4	mg PO_4	
1,71	0,36	0,36	0	1,71	0	300 mg SO_4
3,42	0,72	0,73	+0,01	3,46	+0,04	300 mg SO_4
7,03	1,48	1,50	+0,02	7,12	+0,09	300 mg SO_4
10,26	2,16	2,15	−0,01	10,21	−0,05	—
10,26	2,16	2,17	+0,01	10,31	+0,05	500 mg SO_4
13,68	2,88	2,86	−0,02	13,58	−0,10	—
28,01	5,90	5,90	0	28,01	0	300 mg SO_4
30,32	6,38	6,39	+0,01	30,35	+0,03	300 mg SO_4
9,50	2,00	2,01	+0,01	9,54	+0,04	1 g KCl
9,50	2,00	2,02	+0,02	9,59	+0,09	1 g KNO_3
9,50	2,00	2,00	0	9,50	0	200 mg MoO_4
9,50	2,00	2,01	+0,01	9,54	+0,04	1,0 g Natrium-tartrat
9,50	2,00	1,99	−0,01	9,45	−0,05	1,2 g Natrium-acetat
9,50	2,00	2,03	+0,03	9,64	+0,14	0,5 g Borax
9,50	2,00	1,98	−0,02	9,41	−0,09	5 g Glycerin
	Verbrauch ml 0,005 m Cerlösung					
0,342	0,72	0,71	−0,01	0,337	−0,005	20 mg SO_4
0,342	0,72	0,71	−0,01	0,337	−0,005	30 mg SO_4
0,684	1,44	1,43	−0,01	0,679	−0,005	20 mg SO_4
0,684	1,44	1,43	−0,01	0,679	−0,005	30 mg SO_4
1,026	2,16	2,16	0	1,026	0	30 mg SO_4
1,026	2,16	2,14	−0,02	1,016	−0,010	30 mg SO_4
1,368	2,88	2,87	−0,01	1,363	−0,005	30 mg SO_4
1,532	3,23	3,23	0	1,532	0	—
1,881	3,96	3,96	0	1,881	0	30 mg SO_4
2,543	5,16	5,17	+0,01	2,552	+0,009	30 mg SO_4
3,040	6,40	6,36	−0,04	3,021	−0,019	30 mg SO_4

angegebenen Arbeitsvorschrift wurde eine große Anzahl von Titrationen durchgeführt, über deren Ergebnisse Tab. 1 Aufschluß gibt. Von weiteren Anionen sind Tartrat, Acetat und Borat ohne schädliche Wirkung,

während Citrat, Fluorid, Silicat, Arsenat, Antimonat, Vanadat, Wolframat stören. Auffallend ist, daß Molybdat nicht stört. Hydrogencarbonat und Oxalat werden mittitriert. Störende Anionen kann man in manchen Fällen durch Abrauchen mit Schwefelsäure entfernen. Natürlich vorkommende Aminosäuren beeinträchtigen die Titration nicht (Untersuchungen zur Bestimmung des Phosphats in biologischen Flüssigkeiten sind im Gange).

Im Prinzip stören sämtliche Kationen, die mit Erio T rote Komplexe bilden, einschließlich der Erdalkalien. Doch dürfte es unschwer gelingen, die Störmetalle zu entfernen oder zu maskieren. Die Anwendung eines Kationenaustauschers wird dabei oft von Nutzen sein. Gewisse Metallionen lassen sich in der Probe durch zugesetztes Sulfid unschädlich machen. Zink, Cadmium und Mangan lassen sich durch ÄDTA maskieren, wenn man die Probe vor der Phosphatbestimmung mit ÄDTA-lösung gegen Erio T auf Blau titriert. Eisen(III) und Aluminium wird man beispielweise durch Extraktion ihrer Kupferronate abtrennen können. Wismut, Thorium und Zirkonium stören und lassen sich nicht durch ÄDTA maskieren, da die Phosphate dieser Metalle unter den Titrationsbedingungen stabiler sind als die Komplexonate.

Titration von Phosphat mit Bleilösung

Nach unseren Versuchen kann Phosphat in reinen Lösungen bei p_H 7 in wäßriger Lösung bei Verwendung von Pyridyl-(2-azo-4)-resorcin (PAR[12]) als Indicator mit hoher Genauigkeit mittels Bleimaßlösung titriert werden. Die Titration muß in der Siedehitze erfolgen, in der Kälte ist der Endpunkt unscharf. Bei Vorliegen größerer Mengen an Phosphat wird die rote Form des Indicators (PbPAR) vom Niederschlag teilweise adsorbiert. Es empfiehlt sich in solchen Fällen bei Annäherung an den Endpunkt den Niederschlag absitzen zu lassen und die klare Lösung zu betrachten. Allgemein kann festgestellt werden, daß der Indicatorumschlag um so schärfer wird, je weniger Phosphat in der Probe vorliegt und je weniger Indicator zugegeben wird.

Zusatz von einem Tropfen (etwa 0,03 ml) einer 0,1%igen, wäßrigen Indicatorlösung zu 10—50 ml Probe ist zur Herbeiführung eines guten Endpunktes völlig ausreichend.

Es ist bemerkenswert, daß bei dieser Titration nicht 3 Atome Blei mit 2 Molen Phosphat reagieren, wie man aus der Zusammensetzung des Bleiphosphats $Pb_3(PO_4)_2$ erwartet und es auch von anderen Autoren[10], die allerdings bei tieferem p_H-Wert titrieren, angegeben wird. Wir fanden ein molares Verhältnis $Pb : PO_4 = 5 : 3$. Der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß wir bei verhältnismäßig hohem p_H-Wert titrieren. Analysen der erhaltenen Niederschläge bestätigen das Molverhältnis 5:3 der Hauptbestandteile, außerdem enthalten die Niederschläge viel Wasser

und etwas Stickstoff, der aber vom Hexamethylentetramin herrühren dürfte (Adsorption, Okklusion?). Wir nehmen an, daß es sich bei den Niederschlägen um eine dem Apatit $Ca_5(PO_4)_3(Cl, F, OH)_1$ analoge Form $Pb_5(PO_4)_3(OH)_1$ handeln dürfte.

Die Titrationsergebnisse von 2 –20 mg PO_4-Ion sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Analysenfehler entsprechen maximal einem Tropfen der verwendeten Maßlösung.

Tabelle 2. *Titration von Phosphat mit Bleimaßlösung*

Gegeben	Verbrauch ml 0,15 m Bleilösung			Gefunden	Differenz
mg PO_4	berechnet	gefunden	Differenz	mg PO_4	mg PO_4
5,62	0,66	0,65	−0,01	5,56	−0,06
9,37	1,10	1,10	0	9,40	+0,03
9,37	1,10	1,10	0	9,40	+0,03
14,05	1,64	1,62	−0,02	13,85	−0,20
18,74	2,19	2,22	+0,03	18,98	+0,24
	Verbrauch ml 0,015 m, Bleilösung				
1,73	2,02	2,03	+0,01	1,74	+0,01
1,73	2,02	2,06	+0,04	1,76	+0,03
2,89	3,38	3,39	+0,01	2,90	+0,01
2,89	3,38	3,37	−0,01	2,88	−0,01
4,99	5,83	5,80	−0,03	4,96	−0,03
4,99	5,83	5,78	−0,05	4,94	−0,05
7,94	8,76	8,74	−0,02	7,92	−0,02
9,37	10,96	10,99	+0,03	9,40	+0,03
11,25	13,16	13,14	−0,02	11,22	−0,03
12,19	14,26	14,28	+0,02	12,21	+0,02

Anwesendes Acetat verschlechtert das Erkennen des Endpunktes sehr erheblich; größere Mengen an Acetat bewirken eine derartige Erhöhung der Löslichkeit des Niederschlages, daß der Indicator bereits bei Einbringen des ersten Tropfens Maßlösung irreversibel von Gelb nach Rot umschlägt. Ebenso wirken selbst geringe Mengen von Weinsäure, Citronensäure und Ascorbinsäure, ja selbst Glycerin störend.

Durchführungsvorschrift

Lösungen und Reagentien

Phosphatlösungen. Etwa 0,1 m Phosphatlösung wurde hergestellt durch Auflösen von Kaliumdihydrogenphosphat in dest. Wasser. Der genaue Gehalt wurde durch gravimetrische Bestimmung als Ammoniumphosphormolybdat bzw. als Magnesiumpyrophosphat ermittelt. Durch Verdünnen wurden daraus 0,01 und 0,001 m Phosphatlösungen hergestellt.

Bleimaßlösung. 0,15 m Bleimaßlösung wird durch Auflösen von Bleinitrat unter Zusatz von 1 ml konz. Salpetersäure und Auffüllen der Lösung auf 1 l erhalten. Der genaue Bleigehalt läßt sich mittels komplexometrischer Titration gegen Erio T

ermitteln. Eine verdünntere Maßlösung bereitet man durch Verdünnen der Stammlösung unter Zusatz von 1 ml konz. Salpetersäure je Liter Lösung.

Cer(III)-maßlösung. Die entsprechende Menge Cer(IV)-ammoniumsulfat oder Cer(IV)-ammoniumnitrat wird in dest. Wasser gelöst und mit Hydroxylaminsalz reduziert. Um Hydrolyse der Lösung zu vermeiden, werden etwa 5 ml Salpetersäure (D 1.4) zugesetzt. Die Lösung ist dann etwa 0,1 n an HNO_3. Man füllt auf 1000 ml auf und erhält so eine 0,05 m Cer(III)-lösung. Daraus bereitet man sich durch weiteres Verdünnen eine 0,005 m Lösung. Der genaue Titer wird mittels komplexometrischer Titration des Cers ermittelt.

PAR-Indicatorlösung. 0,1 g PAR (erhältlich bei E. Merck, Darmstadt) wird in 100 ml reinstem, dest. Wasser gelöst.

Indicator-Puffermischung für die Titration mit Cer(III)-lösung. In einer Reibschale vermischt man 1 Teil Eriochromschwarz T mit 3 Teilen Dinatriumzink-ÄDTA und 4000 Teilen Hexamethylentetramin und verwahrt dieses Indicator-Pufferpulver in einem trockenen Gläschen.

Bemerkung. Größte Aufmerksamkeit soll der Reinheit des verwendeten dest. Wassers gewidmet werden. Allenfalls bei Titrationen auftretende Störungen rühren von der Anwesenheit von Metallspuren im gewöhnlichen dest. Wasser her (Ca, Mg, Cu, Zn). Es empfiehlt sich, das Wasser vor Gebrauch durch einen Kationenaustauscher zu reinigen.

Titrationen

Titration mit Cer(III)-maßlösung. Man neutralisiert die Probe gegen wenig Methylrot, erhitzt zum Sieden und setzt soviel Indicator-Pufferpulver zu, bis eine deutliche Blaufärbung der Lösung auftritt. Man gibt ferner etwa 0,5 — 1 g festes Hexamethylentetramin zu. Die siedende Probe wird unter gutem Rühren bis zum bleibenden Farbumschlag von Grünblau nach Rot titriert. Die Titriergeschwindigkeit ist bei vorübergehendem Umschlagen des Indicators herabzusetzen. Bei höheren Phosphatmengen ist es angebracht, bei Annäherung an den Endpunkt das Rühren zu unterbrechen und die Farbe der klaren Lösung zu betrachten.

1 ml 0,05 m Cer(III)-maßlösung entspricht 4,749 mg PO_4 oder 1,549 mg P*.

Titration mit Bleimaßlösung. Die gegen wenig Methylrot neutralisierte Probelösung versetzt man mit etwa 2 g festem Hexamethylentetramin und erhitzt zum Sieden. Nach Zusatz von 1 Tropfen 0.1%iger PAR-Lösung titriert man die siedende Lösung unter gutem Rühren mit Bleimaßlösung bis zum bleibenden Umschlag von Gelb nach Rot. Es ist vorteilhaft, vor Erreichen des Endpunktes langsam zu titrieren. 1 ml 0,15 m Bleilösung entspricht 8,548 mg PO_4 oder 2,788 mg P.

Titrationsergebnisse

Die in den Tab. 1 und 2 zusammengefaßten Ergebnisse wurden durch einmalige Einstellung des Endpunktes erhalten. Durch mehrmalige Endpunktseinstellung (Rücktitration mit Phosphatlösung) läßt sich der Tropfenfehler verringern.

Zusammenfassung

1. In Gegenwart von Sulfat können selbst geringe Mengen an Orthophosphat mit Cer(III)-maßlösung bei p_H 7 gegen Eriochromschwarz T als Indicator titriert werden. 200facher Überschuß an Sulfat stört nicht. Chlorid, Nitrat, Molybdat, Borat, Tartrat und Acetat stören nicht, während Arsenat, Antimonat, Vanadat, Wolframat, Fluorid, Silicat und

* 1 ml 0,005 m Cer(III)-maßlösung $\cong$ 0,4749 mg PO_4^{3-} oder 0,1549 mg P.

Citrat stören. Ebenfalls stören mehrwertige Metallkationen. Wege zur Ausschaltung dieser Störungen werden aufgezeigt. Die Methode liefert sehr genaue Werte; die auftretenden Abweichungen entsprechen dem „letzten Tropfen". Bei Titration von 1—30 mg PO_4 beträgt die Standardabweichung 0,06 mg PO_4; bei der Bestimmung von 0,3—3 mg PO_4 0,0065 mg PO_4.

2. Bei Abwesenheit von Sulfat läßt sich Orthophosphat in neutralem Medium mit Bleimaßlösung gegen Pyridyl-(2-azo-4)-resorcin(PAR) mit großer Genauigkeit titrieren. Bei der Bestimmung von 2—12 mg PO_4 ergibt sich eine mittlere Abweichung von 0,027 mg PO_4.

3. Über die Titration von Mikrogrammengen Orthophosphat unter Zugrundelegung der entwickelten Methodik sowie über die volumetrische Bestimmung von Sulfat und Phosphat nebeneinander wird in gesonderten Arbeiten berichtet werden. Die Anwendbarkeit der oben beschriebenen Verfahren bei praktischen Analysen ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Literatur

[1] Bakács-Polgár, E.: Magyar Kemiai Folyóirat, **60**, 229 (1954); vgl. diese Z. **147**, 123 (1955). — [2] Bakács-Polgár, E., u. L. Szekeres: diese Z. **166**, 406 (1959). — [3] Chlebovský, T.: Hutnické Listy **13**, 252 (1958). — [4] Flaschka, H., u. H. Abdine: Chemist-Analyst **45**, 58 (1956); vgl. diese Z. **156**, 357 (1957). — [5] Genge, J. A. R., u. J. E. Salmon: Lab. Pract. **6**, 325 (1957). — [6] Flaschka, H., u. A. Holasek: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 101 (1952); vgl. diese Z. **138**, 272 (1953). — [7] Jeníčková, A., V. Suk u. M. Malát: Chem. Listy **50**, 760 (1956); Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 1599 (1956). — [8] Kocsis, E. J., u. L. Pollak: Acta Lit. Sci. Reg. Univ. Hung. Francisco Josephinae, Sect. Chem. Min. Phys. **4**, 147 (1934). — [9] Tettweiler, K., u. W. Pilz: Naturwissenschaften **41**, 332 (1954); vgl. diese Z. **144**, 380 (1955). — [10] Vancea, M., u. M. Voluşniuc: Studii Cercetări Chim. (Cluj) **8**, 85 (1957); vgl. diese Z. **166**, 147 (1959). — [11] Vancea, M., u. M. Voluşniuc: Studii Cercetări Chim. (Cluj) **8**, 89 (1957); vgl. diese Z. **166**, 148 (1959). — [12] Wehber, P.: diese Z. **158**, 10 (1957). — [13] Wellings, A. W.: Analyst **60**, 316 (1935); vgl. diese Z. **106**, 295 (1936). — [14] Zavarov, G. V., G. A. Žitarev u. N. T. Karabanov: Zavodskaja Laborat. **22**, 650 (1956); vgl. diese Z. **155**, 370 (1957).

Dipl. Ing. Dr. techn. E. Lassner, Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol, Österreich

Aus dem Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf

Universalgerät zur Schnellanalyse von Zementen

Von
M. Wallraf

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 19. Juni 1959)

Im Rahmen der Ausarbeitung eines Schnellverfahrens zur Analyse von Zementen, Hochofenschlacken und verwandten Materialien erwies es sich als zweckmäßig, Aluminium, Eisen und Titan photometrisch[3], Calcium und Magnesium durch Titration mit ÄDTA[2] und Sulfat durch Trübungsmessung[4] zu bestimmen.

Abb. 1. Universalgerät zur Schnellanalyse von Zementen

An apparativen Hilfsmitteln benötigt man dazu ein Photometer und einen Trübungsmesser. Außerdem hat sich die lichtelektrische Bestimmung des Endpunktes der ÄDTA-Titration von Calcium und Magnesium bewährt.

Die theoretische Grundlage der letzten Titration und das dazu nötige, leicht selbst zu bauende Gerät sind bereits früher beschrieben worden[1]. Auf vielseitigen Wunsch habe ich inzwischen versucht, Photometer,

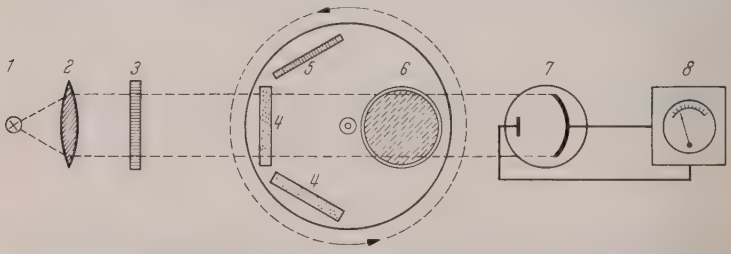


Abb. 2. Schematische Darstellung des Universalgerätes. *1* Lichtquelle, *2* Linse, *3* Filter, *4* Küvetten, *5* O-Standard, *6* Becherglas, *7* Photozelle, *8* Galvanometer

Trübungsmesser und Titrationsapparatur in einem Gerät zu vereinigen. Das Ergebnis ist in Abb. 1 photographisch und in Abb. 2 schematisch dargestellt.

Sowohl bei der Verwendung als Photometer bzw. Trübungsmesser als auch bei der Titration wird die zu untersuchende Lösung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge durchstrahlt. Es handelt sich dabei um das Licht der Glühlampe *1* (Abb. 2), aus derem kontinuierlichem Spektrum der gewünschte Wellenlängenbereich mit Hilfe des Glas- oder Metallinterferenzfilters *3* herausgesiebt wird. Das aus der Analysenlösung wieder austretende Licht trifft auf die Photozelle *7*, wird dort in elektrische Energie umgewandelt und mit Hilfe des Spiegelgalvanometers *8* angezeigt. Zum Schutz von Filter und Analysenlösung ist vor dem ersten noch eine Wärmeschutzplatte eingebaut. Die zum Speisen der Lichtquelle nötige Spannung wird dem Netz entnommen und durch Transistoren stabilisiert.

Der optische Teil des Gerätes (Abb. 1 links), bestehend aus Lichtquelle, Filter, Photozelle usw., und der elektrische Teil (Abb. 1 rechts), bestehend aus Galvanometer, Transistor usw., sind zur Vermeidung der Übertragung von mechanischen Erschütterungen in getrennten Gehäusen untergebracht.

Das Gerät muß die Durchführung von zwei grundsätzlich verschiedenen Analysenverfahren ermöglichen. Es handelt sich dabei einerseits um die photometrische Bestimmung von Aluminium, Eisen oder Titan und die Sulfattrübungsmessung, andererseits um die Calcium- und Magnesiumtitration.

Im ersten Falle wird die in einer planparallelen Küvette bestimmter Schichtdicke befindliche Analysenlösung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge durchstrahlt. Eine zweite Küvette, mit einer dem Analysengefäß gleichen Schichtdicke ist mit einer Vergleichslösung gefüllt und kann wahlweise in den Strahlengang gebracht werden. Das Verhältnis der Lichtdurchlässigkeiten von Vergleichs- und Analysenlösung, gemessen durch die mit Hilfe der Photozelle erzeugten Galvanometerausschläge, ist ein Maß für den gesuchten Gehalt der Analysenlösung. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe des auf gleiche Weise gemessenen Galvanometerausschlages einer Eichlösung von bekanntem Gehalt. Dieses Meßverfahren gilt sowohl für die photometrsiche Bestimmung von Al, Fe oder Ti als auch für die Sulfatbestimmung durch Trübungsmessung.

Die lichtelektrische Titration von Calcium und Magnesium wird mit ÄDTA durchgeführt. Dabei mißt man nicht die absoluten Durchlässigkeiten der Analysenlösung, sondern die bei der Titration entstehenden Durchlässigkeitsänderungen. Daher sind das Gefäß mit der Vergleichslösung und die Forderung einer definierten Schichtdicke der Analysenlösung überflüssig. Man benutzt statt der Küvette ein Becherglas. Die ÄDTA-Titrationslösung gibt man aus einer Bürette durch die im Deckel des optischen Geräteteils befindliche Öffnung zu. Ein eingebauter Magnetrührer sorgt für die Durchmischung während der Titration. Eine genaue Vorschrift zur Durchführung der Bestimmung ist weiter unten angeführt.

Wegen der verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten des Gerätes müssen nacheinander wahlweise entweder zwei Küvetten oder ein

Becherglas in den Strahlengang gebracht werden können. Diese Forderung ist auf folgende Weise gelöst.

Auf einer um ihren Mittelpunkt drehbaren Scheibe ist für jedes dieser Gefäße ein fester Platz vorgesehen. Die Gefäße können dort mit Hilfe von gefederten Halterungen leicht reproduzierbar eingesetzt und wieder ausgewechselt werden. Ihre Stellung zum durchstrahlenden Lichtbündel ist dadurch festgelegt, daß die Scheibe dann einrastet, wenn das gewünschte Gefäß sich im Strahlengang befindet. Die Halterungen auf der Scheibe und die Einraststellen sind so angebracht, daß die Küvetten immer senkrecht durchstrahlt werden und daß sie sich nicht gegenseitig stören. Zur Kontrolle des Galvanometernullpunktes ist außerdem auf der Scheibe noch eine getrübte Standardglasplatte befestigt. Ihre Trübung ist so bemessen, daß sie bei ihrer Stellung im Strahlengang den Galvanometerausschlag auf Null reduziert.

Arbeitsvorschrift

Photometrische Al-, Fe- und Ti-Bestimmung

Die Analysen-, Vergleichs- und Eichlösungen werden nach der früher[3] gegebenen Vorschrift hergestellt.

Zur Al-Bestimmung verwendet man das im Gerät eingebaute Metallinterferenzfilter mit dem Durchlaßmaximum 620 mμ. Analysen- und Vergleichslösung füllt man in je eine der beiden 15 mm-Küvetten. Diese bringt man auf die vorgesehenen Plätze der Drehscheibe. Dann schiebt man zuerst die Vergleichslösung in den Strahlengang und stellt die Lichtmarke des Galvanometers mit Hilfe der Grob- und Feineinstellknöpfe auf den Skalenstrich 100 ein. Anschließend schiebt man die Standardglasplatte in den Strahlengang und bringt den Galvanometerausschlag mit Hilfe des dafür vorgesehenen Drehpotentiometers auf den Skalenteilstrich Null. Zuletzt liest man den beim Durchstrahlen der Analysenlösung erzielten Galvanometerausschlag ab. Aus dem in gleicher Weise erhaltenen Skalenwert einer Eichlösung mit bekanntem Gehalt errechnet man die gesuchte Konzentration der Analysenlösung.

Bei der Fe-Bestimmung geht man in gleicher Weise vor. Man verwendet dasselbe Filter und Küvetten mit 30 mm Schichtdicke. Als Vergleichslösung dient hier dest. Wasser.

Bei der Ti-Bestimmung benutzt man ein Metallinterferenzfilter mit dem Durchlaßmaximum 620 mμ. Als Vergleichslösung dient auch hier dest. Wasser. Die Küvettenschichtdicke beträgt 30 mm.

SO_3-Bestimmung durch Trübungsmessung

Das Ansetzen der Analysenlösung erfolgt wie unter[4] beschrieben. Zur Trübungsmessung in der obigen Apparatur benutzt man Küvetten mit 30 mm Schichtdicke. Eine Küvette enthält als Vergleichslösung dest. Wasser. In das andere Gefäß gibt man die noch klare Analysenlösung und ein magnetisches Rührstäbchen. Beide Küvetten bringt man in die Halterungen auf der Drehscheibe und verschiebt letztere so, daß die Analysenlösung im Strahlengang steht. Dann befindet sie sich über dem eingebauten Magnetrührer. In die bewegte Lösung gibt man die vorgeschriebene Menge festes $BaCl_2$ und stellt so die $BaSO_4$-Suspension in der Meßküvette her. Nach beendeter Rührzeit legt man mit Hilfe der klaren Vergleichslösung und der Standardglasplatte die beiden Skalenendpunkte fest. Anschließend mißt man den

Galvanometerausschlag der getrübten Analysenlösung. Mit Hilfe eines in gleicher Weise gemessenen Ausschlages einer Eichlösung mit bekanntem Sulfatgehalt errechnet sich dann die gesuchte Sulfatkonzentration.

Man benutzt auch hier das Metallinterferenzfilter mit dem Durchlaßmaximum 620 mμ.

ÄDTA-Titration von Ca und Mg

Die Herstellung der Analysenlösungen ist bei[2] beschrieben. Zur Titration in dem obigen Gerät stellt man das mit der fertigen Analysenlösung gefüllte 600 ml-Becherglas (breite Form) auf den dafür vorgesehenen Platz der Drehscheibe. Letztere dreht man so, daß das Glas im Strahlengang steht. Bei laufendem Rührer gibt man die ÄDTA-Lösung aus der Bürette durch die Einflußöffnung im Deckel des Gerätes so lange zu, bis der Galvanometerausschlag sich nicht mehr ändert. Aus der verbrauchten ÄDTA-Menge errechnet sich in bekannter Weise der gesuchte Ca- bzw. Mg-Gehalt.

Auch hier verwendet man das oben erwähnte Metallinterferenzfilter mit dem Durchlaßmaximum 620 mμ.

Zusammenfassung

Es wird ein Gerät beschrieben, das bei der Schnellanalyse von Zementen, Hochofenschlacken usw. gleichzeitig als Photometer (Bestimmung von Al, Fe, Ti), Trübungsmesser (Bestimmung von Sulfat) und zur lichtelektrischen ÄDTA-Titration von Ca und Mg verwendet werden kann.

Literatur

[1] Wallraf, M.: diese Z. **156**, 332 (1957). — [2] Wallraf, M.: Tonind.-Ztg. keram. Rdsch. **81**, 41 (1957). — [3] Wallraf, M.: Zement-Kalk-Gips **9**, 186 (1956). — [4] Wallraf, M.: Zement-Kalk-Gips **12**, 55 (1959).

Dr. Maria Wallraf, Düsseldorf, Tannenstraße 2

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. P. Nylén und N. Wigren: *Einführung in die Stöchiometrie*. 7. durchgesehene Auflage. XII, 218 Seiten mit 535 Aufgaben und Lösungen. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1958.

Gegenüber der 5. und 6. Auflage[1] sind besonders die Aufgaben aus der physikalischen Chemie den modernen Anschauungen und Bezeichnungen angepaßt worden. Das Büchlein wird dem Studierenden der Chemie vor dem Diplomexamen gute Dienste leisten.

[1] Vgl. diese Z. **138**, 46 (1953). O. Fuchs

W. H. Westphal. *Physikalisches Praktikum*. 8. Auflage. VIII, 339 Seiten mit 128 Abbildungen und 6 graphischen Tabellen. Verlag Friedrich Vieweg & Sohn. Braunschweig 1957. Preis Halbleinen 16,80 DM.

Das vorliegende Bändchen erfüllt das dringende Verlangen des Hochschülers nach einem guten Leitfaden für das physikalische Praktikum. In ihm werden viele

Aufgaben des Praktikums besprochen und an Beispielen erläutert. Da der Verf. vor allem auf die Fehlerrechnung und die Genauigkeit physikalischer Messungen eingeht, ist das Buch für den Studierenden der Physik und der physikalischen Chemie besonders wertvoll. O. Fuchs

F. Seel, *Atombau und chemische Bindung*. Zweite umgearbeitete und erweiterte Auflage. VII, 71 Seiten mit 45 Abbildungen und 6 Tabellen. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1958. Preis geh. 8,— DM.

Die modernen Anschauungen über die Theorien der Elektronen und Feldwirkungen werden von dem Verf. klar und übersichtlich dargestellt. Daher wird das Büchlein das Verständnis für dieses Gebiet außerordentlich fördern und dem Studierenden der Chemie wertvolle Dienste leisten. O. Fuchs

W. Schulze, *Molekülbau. Theoretische Grundlagen und Methoden der Strukturermittlung*. 123 Seiten mit 43 Figuren (Sammlung Göschen, Bd. 786). Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin 1958. Preis geh. 2,40 DM.

Der Verf. ist bemüht, auf engstem Raum die modernsten Theorien des Molekülbaues klar und einfach darzustellen. Darüber hinaus hat der Leser die Möglichkeit, auf die ausführlichen Werke zurückzugreifen, die in einer Literaturübersicht erwähnt werden. O. Fuchs

D. H. Desty, *Gas Chromatography 1958*. Proceedings of the second Symposium organized by the Gas Chromatography Discussion Group under the Auspices of the Hydrocarbon Research Group of the Institute of Petroleum and the Koninklijke Nederlandse Chemische Vereeniging held at the Royal Tropical Institute, Amsterdam, May 19—23 1958. XIII, 383 Seiten. Butterworths Scientific Publications, London 1958. Price 70 s.

Der vorliegende Bericht bringt den Text von 28 Vorträgen, die auf dem Symposium in Amsterdam gehalten worden sind, mit den mitunter recht ausgedehnten Diskussionen. Die Vorträge sind in 3 Gruppen eingeteilt. Die I. Gruppe *(Theorie der Gaschromatographie)* umfaßt 10 Vorträge (J. Bohemen und J. H. Purnell, A. B. Littlewood, M. J. E. Golay, G. Dijkstra und J. de Goey, E. Glueckauf, S. J. Gregg und R. Stock, K. V. Chmutov und N. V. Filatova, C. H. Bosanquet, D. White und C. T. Cowan, A. Kwantes und G. W. A. Rijnders). In der II. Gruppe *(Techniken und Apparate)* werden behandelt: Detektoren für die Gaschromatographie (I. S. McWilliam und R. A. Dewar; D. W. Grant; G. R. Primavesi, G. F. Oldham und R. J. Thompson; W. Stuve), hochwirksame Säulen zur Trennung von Kohlenwasserstoffen (R. P. W. Scott), Eigenschaften der Träger Celite 545 und Firebrick C 22 (D. H. Desty, F. M. Godfrey und C. L. A. Harbourn), Vorrichtung zur linearen und reproduzierbaren Temperatursteigerung von Chromatographiesäulen (G. F. Harrison, P. Knight, R. P. Kelley und M. T. Heath), Kontrolle der Basislinie (L. Guild, S. Bingham und F. Aul), quantitative Analyse von Gasgemischen mit Wärmeleitungsdetektoren (F. van de Craats). Aus der III. Gruppe („Anwendungen") sei hingewiesen auf die Vorträge über Automatisierung (E. P. Atkinson und G. A. P. Tuey; J. Hooimeijer, A. Kwantes und F. van de Craats), Analyse von Halogenen und flüchtigen Halogenverbindungen (J. F. Ellis und G. Iveson), Bestimmung von Wasserstoff in Wasser (L. Bovijn, J. Pirotte und A. Berger), Analyse von essentiellen Ölen (A. Liberti und G. P. Cartoni), Trennung von Aminosäuren (E. Bayer), von Phenolen (J. Janák und R. Komers), Anwendung hoher Temperaturen bei der Chromatographie in der Petroleumindustrie (E. R. Adlard und B. T. Whitham) und Retentionsdaten (D. Ambrose und J. H. Purnell). A. Kurtenacker

W. M. Smit, *Purity Control by Thermal Analysis. Proceedings of the international symposium on purity control by thermal analysis, Amsterdam 1957.* XII, 182 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1957. Preis 12,50 Hfl.

Der Bericht enthält die Texte von 16 Vorträgen, die auf dem Symposium über die Reinheitskontrolle mit Hilfe der thermischen Analyse in Amsterdam gehalten worden sind. Sämtliche Beiträge sind bereits in Anal. chim. Acta **17**, 1—172 (1957) abgedruckt. Als Ergänzung enthält der vorliegende Bericht den Text der von J. P. Wibaut gehaltenen Eröffnungsansprache sowie eine Übersicht über die Diskussionen. A. Kurtenacker

Polska Akademia Nauk, Instytut Chemii Fizycznej, Prace Konferencji Elektrochemicznej, Warszawa 15—19 Listopada 1955 R. (Polnische Akademie der Wissenschaften, Institut f. physikalische Chemie: Die Arbeit der elektrochemischen Tagung in Warschau, 15.—19. November 1955). 890 Seiten. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1957 (Staatl. wissensch. Verlag, Warschau 1957).

Der vorliegende Bericht bringt die ungekürzten Texte der auf der Tagung gehaltenen Vorträge und der Diskussion in der Originalsprache und, wenn diese nicht die polnische Sprache ist, meist mit polnischer Übersetzung. Den meisten nicht deutschen Beiträgen sind mitunter recht ausführliche Zusammenfassungen in deutscher Sprache angefügt. Nach einem Beitrag von M. Śmiałowski über die elektrochemische Forschung in Polen gliedert sich der Inhalt des Werkes in 4 Hauptgruppen: 1. Das elektrische Potential an den Phasengrenzflächen und sein Zusammenhang mit den Problemen der Adsorption und Flotation, 2. Mechanismus des Prozesses der Wasserstoffentwicklung an der Kathode, 3. Einfluß des Mediums auf die Struktur der Elektrolytlösungen, 4. Thermodynamik der nicht umkehrbaren Prozesse in ihrer Anwendung auf die Diffusionserscheinungen. Von den etwa 30 Vorträgen behandeln die folgenden drei Themen von unmittelbar analytisch-chemischem Interesse: B. Kamieński, Über die Phasengrenzenpotentiale und ihre Bedeutung in Adsorption, im Flotationsprozeß und in der chromatographischen Analyse; B. Waligóra, Anwendung der potentiometrischen Methode in der Chromatographie (Analyse von Alkaloiden); J. Kulawik, Einfluß verschiedener Gase auf das Potential der Adsorptionsmikroelektrode (Bestimmung von J_2, Br_2, Cl_2, CO, H_2S, H_2, C_2H_2 in der Luft). A. Kurtenacker

E. Eberius, *Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung* (Nr. 65 der Monographien zu „Angewandte Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik"). 2., erweiterte Auflage. Mit einem Geleitwort von Karl Fischer. 178 Seiten mit 38 Abbildungen und 93 Tabellen. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim, Bergstr. 1958. Preis kart. 19,60 DM.

Die vorliegende 2. Auflage der Monographie von Eberius trägt den vielen neuen Veröffentlichungen über das Karl-Fischer-Verfahren Rechnung, die seit Erscheinen der 1. Auflage[1] bekannt geworden sind. Der gesamte Text des Werkes ist sorgfältig überprüft, an vielen Stellen verbessert, zum Teil neu geordnet worden. Die Zahl der Anwendungsbeispiele ist vergrößert. Besondere Ausgestaltung hat der Abschnitt über den Chemismus der Fischer-Reaktion erfahren. In einem eigenen, neu geschriebenen Kapitel wird die Karl-Fischer-Titration mit anderen Methoden der Wasserbestimmung kritisch verglichen. Das Werk von Eberius, in dem auch die großen eigenen Erfahrungen des Verfassers niedergelegt sind, kann jedem, der Wasserbestimmungen durchzuführen hat, bestens empfohlen werden.

[1] Vgl. diese Z. **143**, 280 (1954). A. Kurtenacker

Die Anwendung eines Entladungsschwingkreises (Schallbogen) zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit von quantitativen Spektralbestimmungen wird von Ju. I. Beljaev und E. E. Vainštein[1] beschrieben. Schließt man den Bogen parallel zu

einem Schwingkreis, der eine eigene Schwingungsperiode von $T = 2\pi\sqrt{LC}$ aufweist, an, so wird im Bogen eine aufgezwungene Resonanzschwingung hervorgerufen. Dadurch stabilisiert sich die Bogenentladung und somit das Verdampfen der Analysensubstanz im Bogen, was eine erhöhte Reproduzierbarkeit zur Folge hat. Mit diesem Bogen erhaltene Analysenwerte bilden eine steilere Gaußsche Fehlerverteilungskurve als bei Anwendung von üblichen Gleichstrombogen. Einzelheiten über die Möglichkeiten von Schallbogenverfahren sollen nach den beendeten Unteruchungen veröffentlicht werden.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 133—134 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Geochem. u. anal. Chem. Akad. Wiss., Moskau. O. Gautsch

Absorptionsmessungen. E. Back, V. F. Felicetta und J. L. McCarthy[1] beschreiben *eine Korrektur für endliche Spaltbreiten bei Absorptionsmessungen an nicht einheitlichen Proben*. Mit Hilfe einer Gleichung gelingt es, den Unterschied zwischen beobachteter und wahrer Absorption zu erfassen. Die Messungen wurden mit dem Beckman-Spektralphotometer Modell DU, ausgerüstet mit einem Multiplier, durchgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1875—1877 (1958). Univ., Seattle, Wash. (USA). D. Jentzsch

Für die KBr-Technik in der IR-Analyse ist zur *Ausschaltung störender Wasserbanden und anderer Einschleppungen*, die besonders im Gebiet von 8—10 μ Banden vortäuschen können, nach R. G. Milkey[1], die mechanische Vorbehandlung von entscheidender Bedeutung. Zu kleine Teilchengröße (< 400 mesh) der zu pressenden KBr-Probe erhöht die Extinktion der Wasserbanden und den Untergrund im Wellenlängenbereich von 2—15 μ. Weiterhin darf der Zerkleinerungsvorgang nicht zu lange ausgedehnt werden, da durch mechanischen Abrieb Mörsermaterial mit eingeschleppt wird. Als Beispiel führt der Verfasser die Durchlässigkeitskurve von einem KBr-Preßling an, der längere Zeit in einer Stahlkapsel durch einen mechanischen Vibrator pulverisiert war. Die Durchlässigkeit ist im untersuchten Bereich (8—11 μ) um fast 50% geringer als die des in einem gewöhnlichen Mörser vorbehandelten Preßlings. Es ist darum eine kurze Zerkleinerungszeit und eine nicht zu kleine Teilchengröße des Kaliumbromids zu empfehlen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1931—1933 (1958). U. S. Geol. Survey, Washington, D. C. (USA). H. Specker

Zur kontinuierlichen Registrierung des Drehvermögens optisch aktiver Substanzen als Funktion der Wellenlänge eignet sich ein von T. Bürer, M. Kohler und H. H. Günthard[1] beschriebenes Gerät. Es beruht auf dem Halbschattenprinzip. Zwischen der Meßzelle und dem Analysator rotiert mit konstanter Umlaufgeschwindigkeit eine aus je einer Rechts- und Linksquarzplatte bestehende Halbschatteneinrichtung. Diese Halbschatteneinrichtung bewirkt zusammen mit dem drehbaren Analysator eine Rechteckmodulation des den Analysator verlassenden Lichtbündels. Die Modulationsamplitude hängt einerseits vom Halbschattenwinkel ab, andererseits von der Differenz aus der durch die Meßlösung hervorgerufenen Drehung φ der Polarisationsebene gegenüber der (festen) Polarisatorstellung und der Drehung α des Analysators gegenüber dem Polarisator. Die Amplitude wird 0 für $2(\varphi - \alpha) = 0, \pm\pi, \pm 2\pi, \ldots$ — Nach geeigneter Verstärkung und Demodulation wird das vom Multiplierausgang kommende Signal einem Servoverstärker zugeführt, dessen Motor den Analysator bis zum Verschwinden der Modulationsamplitude verstellt und über ein mechanisch gekuppeltes Potentiometer den

Drehwert am Registrierinstrument anzeigt. Das Gerät wird in Verbindung mit dem Beckman DK 1-Quarzspektrographen benutzt.

[1] Helv. chim. Acta **41**, 2216–2219 (1958). Eidg. Techn. Hochschule, Zürich, u. Sandoz A.G., Basel. H. Hartkamp

Säulenchromatographie. J. C. Sternberg und L. M. Carson[1] beschreiben eine *allgemeine Methode zur Bestimmung und Registrierung von Zonen in der Chromatographie mit flüssigen Eluenten*. Hierzu sind zwei Thermistoren in Glasröhren in Dochte eingepackt, die mit der Elutionsflüssigkeit getränkt sind. Ein Rohr wird direkt an die Trennsäule angeschlossen, durch das andere fließt nur reines Elutionsmittel. Wenn mit diesem eine Komponente aus der Trennsäule austritt, erniedrigt sich der Dampfdruck des Lösungsmittels. Dadurch wird das Verhältnis von Verdampfung zu Kondensation an dem „Proben"-Thermistor gegenüber dem Vergleichsthermistor erniedrigt: der erste stellt sich in ein neues thermisches Gleichgewicht ein und die „Brücke", in der beide elektrisch geschaltet sind, kommt aus dem Gleichgewichtszustand. Mit einem Recorder kann der Zustand der „Brücke" registriert werden. Hat die gelöste Komponente oder ein gebildetes azeotropes Gemisch einen höheren Dampfdruck als das Lösungsmittel, tritt am Thermistor eine Verminderung der Temperatur ein, im anderen Fall eine Erhöhung. Die Empfindlichkeit des Empfängers wurde für zahlreiche Substanzen in Wasser, Butanol (gesättigt mit Wasser) und 95%igem Äthanol untersucht. — *Aufbau des Detektors*. Die beiden verwendeten Thermistoren (Perlentyp) hatten einen Widerstand von 2000 Ohm und eine Empfindlichkeit von etwa 5% je Grad C. In dem Brückenkreis befanden sich außerdem ein Festwiderstand von 4000 Ohm und eine Widerstandsdekade zur Einstellung verschiedener Werte. Die Brücke wurde im allgemeinen mit 3 V (bei 9 V 3fache Empfindlichkeit) gespeist. Der Recorder hatte eine Empfindlichkeit von 1 mV. Eine Temperaturänderung von 0,01° C kann bei sorgfältiger Thermostatisierung noch gut gemessen werden; eine solche von 0,001° C soll noch gut zu erkennen sein. — Werden nach der Trennsäule zwei Thermistoren in geringem Abstand hintereinander angeordnet, so kann leicht die erste Ableitung der Elutionskurven aufgenommen werden. Die Einflüsse der Probengröße, der Fließgeschwindigkeit, der Dochtgröße und der Natur des Lösungsmittels werden kurz diskutiert. Die Anwendung dieses Empfängers ist nicht auf die Art und Größe bestimmter Trennsäulen beschränkt.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 53–57 (1959). Kedzie Chem. Lab., State Univ., East Lansing, Mich. (USA). D. Jentzsch

J. B. Wilhelmsen[1] weist darauf hin, daß zum *Verschließen kleiner Säulen in der Säulenchromatographie* und zur Vermeidung des Austretens von Adsorptionsmittel mit Vorteil Glaswolle mit einer kleinen Glaskugel verwendet werden kann.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 217 (1959). Lab. Pflanzen-Physiol., Univ. Kopenhagen (Dänemark). D. Jentzsch

Papierchromatographie. R. Audran und G. Reutenauer[1] beschreiben *ein Gerät, das sich zur Konzentrierung von Substanzen eignet*. Die Substanzen sind auf einem konischen Papier[2] aufgetragen, unter dem sich Heizdrähte befinden, die in Verbindung mit der durchströmenden Luft für eine Verdampfung des Lösungsmittels sorgen. Die Eignung des Gerätes wird durch zahlreiche Abbildungen und Untersuchungen an *Farbstoffen, Aminosäuren, natürlichen Pigmenten* sowie *radioaktiven Mineralsalzen* demonstriert.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 46–51. Lab. Kodak-Pathé, Vincennes (Frankreich). [2] Audran, R., u. G. Reutenauer: C. R. Acad. Sci. **245**, 168 (1957); vgl. diese Z. **162**, 44 (1958); dort auch Abbildung des Geräts. D. Jentzsch

J. W. Porteous[1] beschreibt *ein halbautomatisches Multipipettengerät* zur Anwendung in der Papierchromatographie bei der Aufgabe größerer Flüssigkeitsvolumina (80—100 μl) auf einem Startpunkt. Einzelheiten über den Aufbau und die Wirkungsweise werden mitgeteilt. Das Gerät wird zur Anwendung empfohlen, wenn mehr als 10mal 2—5 μl Lösung auf einen Startpunkt aufgegeben werden müssen, wenn eine Anzahl verschiedener Lösungen oder Wiederholungen auf einem Papierbogen laufen sollen (wobei für jede Aufgabe 4—5mal 2—5 μl notwendig sind) und schließlich, wenn relativ kleine Volumina verschiedener Lösungen auf verschiedene Papiere aufgetragen werden müssen. 24 Pipetten werden maximal verwendet, alle Papiere bis zu einer Breite von 60 cm sind benutzbar.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 58—64 (1959). Marischal College, Univ. Aberdeen (Schottland). D. Jentzsch

Über den Einfluß der Sättigung des Papiers mit Dämpfen der mobilen Phase auf die Fleckenlage bei der Papierchromatographie mit Einphasensystemen hat I. Jakubec[1] Untersuchungen angestellt. Während sich der R_f-Wert nach der Sättigung des Papieres stark ändert, bleibt der R-Wert[2] (Verhältnis der Fleckenverschiebung zur Änderung des Systems) praktisch konstant. Auf Grund theoretischer Überlegungen entwickelt Verf. die folgende Gleichung für die Beziehung zwischen R_f- und R-Wert: $R_f = R \cdot V_1/(V_2 - V_1)$ [V_2 = Volumen der durch die Papierflächeneinheit bei der Sättigung aufgenommene Flüssigkeit; $(V_2 - V_1)$ = Volumen der durch Papierflächeneinheit während der Entwicklung angesaugten mobilen Phase]. Die Richtigkeit der Ableitung wird experimentell durch Chromatographieren von verschiedenen Stoffen (Zucker, Sulfacetamid, p-Hydroxybenzoesäure, Salicylsäure, Benzocain, Amidopyrin, Antipyrin usw.) mit verschieden konzentrierten (0,04—1,0 n) Elektrolytlösungen (KCl, K_2SO_4, $MgCl_2$, $MgSO_4$) als mobilen Phasen bewiesen. Es werden ausführliche Arbeitsanweisungen für die Bestimmung von V_2 und $(V_2 + V_1)$ gegeben.

[1] Chem. Listy **52**, 1916—1921 (1958) [Tschechisch]., Univ. Brno (ČSR). — [2] Martin, A. J. P., u. R. L. M. Synge: Biochemic. J. **35**, 1358 (1941). M. Hřivnáč

Metallionen-Trennungen lassen sich nach Untersuchungen von M. Lederer[1] auch aus flußsauren Lösungen mit Hilfe eines *Chromatographiepapieres, das mit dem Ionenaustauscher Dowex-50 imprägniert* ist[2], vornehmen. Man arbeitet in Polyäthylengefäßen nach der Methode der absteigenden Papierchromatographie mit einer 2 vol-%igen Lösung von 40%iger Flußsäure in Wasser als Lösungsmittel. Die als Nitrate oder Oxyde vorliegenden Proben löst man in 2%iger Flußsäure. Bei dieser Arbeitsweise verbleiben beim Startpunkt des Papierchromatogramms (R_f-Werte unter 0,1): Tl, Ag, Cd, Mn, Ni, Co, Cu und Zn. Einen R_f-Wert von 0,35 zeigt $V(SO_4)_2$ gelöst in 2%iger Flußsäure. Folgende Metalle wandern mit der Lösungsmittelfront (R_f-Wert über 0,9): Fe^{III}, U^{VI}, Zr^{IV}, Pa^{V}, Ta^{V}, Nb^{V}, Ti^{IV}, Be^{II}, Al^{III}, Mo^{VI} und Cr^{VI}.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 209—210 (1959). Inst. d. Radium, Lab. Curie, Paris (Frankreich). — [2] Lederer, M., u. Mitarb.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 142 (1955); **15**, 226 (1956); vgl. diese Z. **148**, 129 (1955/56); **156**, 288 (1957).
Klaus Brodersen

L. Weise[1] beschreibt *zwei Meßanordnungen zur Papierchromatographie mit radioaktiven Isotopen*. Mit dem Radiopapierchromatographen Typ FH 432 (Frieseke & Hoepfner, Erlangen) kann in Verbindung mit einem Schreiber kontinuierlich die Aktivitätsverteilung auf dem Chromatogramm aufgeschrieben werden. Verwendet man an Stelle des Schreibers ein Zählgerät in Verbindung mit einem Zeitdrucker, so kann man nur diskontinuierlich messen. Aus den erhaltenen

Zeitangaben werden die Impulsraten errechnet und dann graphisch aufgetragen. Jeder Meßpunkt der so gewonnenen Verteilungskurve ist — im Gegensatz zur ersten Methode — mit dem gleichen statistischen Fehler behaftet. Die erste Methode arbeitet auf Kosten der Genauigkeit schneller, bei Ansprüchen auf hohe Genauigkeit ist der Zeitdrucker trotz der längeren Arbeitszeit vorzuziehen.

[1] Chemiker-Ztg. **88**, 51—52 (1959). Erlangen. D. Jentzsch

W. Diller[1] beschreibt die *automatisierte Auswertung von Radiopapierchromatogrammen* mit Hilfe eines selbstgebauten Gerätes im Zuge von radiochromatographischen Untersuchungen mit ^{14}C-markiertem Isoniazid (Isonicotinsäurehydrazid). Das Gerät wird im einzelnen beschrieben. Sein Aufbau und seine Wirkungsweise werden durch zahlreiche Abbildungen erläutert. Vor- und Nachteile werden mit denen anderer handelsüblicher Geräte verglichen. Das Gerät setzt sich aus folgenden Teilen zusammen: 1. Transportvorrichtung mit Spulenspeicherung, 2. Querprofilmeßwagen, 3. Strahlungsmeßgerät mit Mittelwert-anzeige (Ratemeter), Philips PW 4041 (Zeitkonstanten: 3, 10, 30 sec), 4. Elektronisches Zählgerät mit Impulsvorwahl, Philips PW 4035 (4 Dekadenzählröhren), 5. Geiger-Müller-Glockenzählrohre, Valvo 18505/02 (Neon-Argon-Halogen; Durchmesser: 19 mm; G/F: 1,6—1,8 mg/cm²; U_R: 450 Volt), 6. Linienschreiber, Metrawatt PC 120 (Antriebswerk 17:2,5, 10 mm/min; 4 Milliamp.).

[1] Arzneimittel-Forsch. **9**, 181—188 (1959). Forschungsinst. f. Med. Abt. Allgem. Krankenhaus Heidberg, Hamburg-Langenhorn. D. Jentzsch

V. Prey und A. Kabil[1] beschreiben einen *Analysengang für organische Stoffe* mit Hilfe der Papierchromatographie. Die Arbeitsweise lehnt sich im Prinzip an die von H. Staudinger entwickelten Methoden an, berücksichtigt jedoch die Besonderheiten der Papierchromatographie. Durch Anwendung von Mikroreaktionen auf Glasfaserpapier können Substanzgemische von etwa 500 μg getrennt werden. Der angewendete Trennungsgang wird im einzelnen beschrieben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 79—86. Inst. org. Chem., Techn. Hochschule Wien. D. Jentzsch

V. Prey, A. Kabil und H. Berbalk[1] schlagen zur *Erweiterung der organisch-analytischen Anwendung der Papierchromatographie* vor, *organisch-präparative Mikromethoden auf Glasfaserpapier* durchzuführen und die erhaltenen *Reaktionsprodukte papierchromatographisch* zu *identifizieren*. Es werden für diese Arbeitsweise ein Mikroautoklav und eine Eluierungsapparatur beschrieben. Für den Mikronachweis von *Alkylhalogeniden, tert. Aminen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Arylhalogeniden, primären* und *sekundären aliphatischen Alkoholen* sowie *Carbonsäureestern* werden Vorschriften und Ergebnisse mitgeteilt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 68—78. D. Jentzsch

H. Halbensteiner[1] beschreibt kurz ein *neues papierchromatographisches Verfahren*, bei dem mit Hilfe eines Rundfilterentwicklungsgerätes und eines „Tauchdochtes", der zu Beginn in der Mitte des Gerätes sitzt und, sobald die Lösungsmittelfront den Gefäßrand erreicht hat, an den Rand geschoben wird, der Wanderweg beliebig verlängert werden kann. Die Nachteile der normalen Papierchromatographie, die sich durch eine begrenzte Steighöhe bzw. Laufstreckenlänge ergeben, sollen hierbei vermieden werden. Die Versuche werden an *Aminosäure-* und *Fruchtsäuregemischen* mit dem Laufmittelsystem n-Butanol Ameisensäure/Wasser durchgeführt.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 113—114 (1959). Bundesanstalt Qualitätsforsch. pflanzl. Erzeugnisse, Geisenheim/Rhg. D. Jentzsch

Papierelektrophorese. J. T. EDWARD[1] benennt den *Korrekturfaktor bei der papierelektrophoretischen Wanderung* nach H. G. KUNKEL und A. TISELIUS[2] den „Hinderungsfaktor" (obstructive bzw. tortuosity factor). Er tritt auf, wenn die Grundlösung am Papier adsorbiert wird, er ist proportional $(l/l')^2$, wenn l die Weglänge in freier Lösung, l' diejenige in dem mit der Grundlösung angefeuchteten Papier ist.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 446–448 (1958). McGill Univ., Montreal (Canada). – [2] J. gen. Physiol. **35**, 89 (1951); vgl. diese Z. **153**, 381 (1956).

K. CRUSE

A. K. MAJUMDAR und B. R. SINGH[1] haben nach der früher angegebenen Methode[2] nun auch die *papierelektrophoretische Trennbarkeit der Metalle der Zinkgruppe* systematisch untersucht und die in der Tabelle aufgeführten Reihenfolgen der Wanderung angegeben.

Tabelle

Elektrolytlösung (0,1 n)	Wanderung + anodisch, — kathodisch; : Startpunkt
HCl	:Zn, Co—; :Zn, Ni—
H_3PO_4	:Mn, Zn—; :Mn, Co—; :Mn, Ni—
KCl	:[Zn, Co]—; :[Mn, Co]—; :[Ni, Co]—
KJ	:[Ni, Co], Mn—; :[Zn, Co], Mn—
$Na_2S_2O_3$	+Zn:Mn—; +Zn:Co—; +Zn:Ni—
NH_4SCN	:Zn, Mn—; :[Mn, Ni, Co]—
NH_4SCN(n)	+Mn, Zn:; +Mn, [Ni, Co]:
NaH_2PO_4 (0,1 n HCl)	:Mn, Zn—
NH_4OH(5 n)	:Mn, [Zn, Ni]—; :Mn, Co, Ni—; :Mn, Co, Zn –
KCN (aq.)	+Ni, Co:Mn—; +Zn, Co:Mn—
KCN + Br_2*	+Ni, Co, Mn:; +Ni, Zn, Mn:
KCN (p_H 6,0)	+Ni:Co, Mn—; +Ni:Zn, Mn—; +Ni:[Zn, Co], Mn—
Essigsäure	:Zn, Ni—; :[Zn, Mn]—; :[Zn, Co]—
NH_4-Acetat	:Zn, Ni—; :Zn, Mn—; :[Zn, Co]—
Weinsäure	:Zn, Co—; :Zn, [Ni, Mn]—
Na-K-Tartrat	+[Ni, Zn]:Mn—; +[Co, Zn]:Mn—
Citronensäure	:Zn, Mn—; :[Ni, Co], Mn—
Na-Citrat	+Co, Mn:; +Ni, Mn:; +Zn, Mn:
Thioharnstoff (aq.)	:Mn, Zn—; :Mn, Co—; :Mn, Ni—
Thioharnstoff (p_H 5,8)	:Zn, Mn—; :Ni, Co—; Ni, Mn—
Thioharnstoff (0,1 n HCl)	:Mn, Co—; :Mn, Ni—; :[Mn, Zn]—
Dimethylglyoxim (0,1 n NaOH)	+Co, Ni:; +Mn, Ni:; +[Zn, Ni]:

* Die Lösung wurde durch Auflösen von KCN in 5%igem Bromwasser hergestellt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 520–522 (1958). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). – [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 541 (1957); **18**, 220, 224 (1958); vgl. diese Z. **163**, 363 (1958); **165**, 123, 124 (1959).

K. CRUSE

J. JACH, H. KAWAHARA und G. HARBOTTLE[1] haben die *Papierelektrophorese zur Trennung radioaktiver Ionen* angewendet, die bei Reaktionen nach SZILARD-CHALMERS[2] entstehen, und haben außerdem gezeigt, daß die Methode auch zur

Identifizierung der Reaktionsprodukte nützlich ist. Gearbeitet wird mit 55×3,8 bzw. 55×1 cm langen Streifen (Whatman 3MM) zwischen 45 cm langen Glasplatten, die mit „Drifilm" hydrophobiert sind. Die in Pufferlösung tauchenden Streifenenden werden nur 2 mm breit geschnitten. 3–10 μl der Lösungen der bestrahlten Kristalle werden auf der Nullinie aufgegeben, dann wird mit Graphitelektroden bei 10 bis 16 V/cm (einige Milliampere) 2–5 Std elektrolysiert. Der mit dem Föhn getrocknete Streifen wird in 1 cm lange Stücke geschnitten, die dann auf Radioaktivität und deren Abklingen geprüft werden. Untersucht sind: Mit Neutronen bestrahltes $CsBrO_3$, KJO_3, KJO_4, As_2O_5 und $BrCH_2COOH$ in 0,1 n Natronlauge, ebenso bestrahltes $K_3Co(CN)_6$ in konz. Ammoniak.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 501–507 (1958). Brookh. Nat. Lab., Upton, Long Island, N.Y. (USA). — [2] Szilard, L., u. T. A. Chalmers: Nature (London) **134**, 462 (1934). K. Cruse

Über die Verwendung der Papierelektrophorese zur Bestimmung der radiochemischen Reinheit von Präparaten berichtet M. Mach[1,2] in zwei Mitteilungen. Die Elektrophorese, die in der einfachen Apparatur von M. Lederer und F. L. Ward[3] durchgeführt wird, ist für den in Rede stehenden Zweck der Papierchromatographie und anderen Verfahren überlegen. — Die erste Mitteilung[1] betrifft die Untersuchung der *Isotope* ^{32}P, ^{35}S *und* ^{36}Cl *sowie der bestrahlten Alkalichloride* $^{24}NaCl$, ^{42}KCl *und* $^{86}RbCl$. *a) Bestimmung einer Beimengung von* ^{35}S *in* ^{32}P. Wenn der Schwefel nicht von vornherein als Sulfat vorhanden ist, raucht man zur Oxydation 0,5 ml der zu untersuchenden Lösung mit 1 ml 85%iger rauchender Salpetersäure (die 30 mg KCl/ml enthält) bis zur Trockne ab, löst den Rückstand in Wasser bis zum ursprünglichen Volumen (0,5 ml) und führt die Elektrophorese im wesentlichen nach M. Lederer[4] durch, jedoch in 0,25 n Salzsäure als Elektrolyt und mit einer auf 20 cm verlängerten Laufstrecke. Bei Anwendung von etwa 1 μl der zu untersuchenden Lösung, einer Spannung von 5 V/cm (Stromstärke zu Anfang 7 Milliamp., am Ende 35 Milliamp.) und einer Dauer der Elektrophorese von 2 Std betragen die Wanderweiten der radioaktiven Phosphat- und Sulfationen + 10 bzw. + 140 mm in der Richtung zur Anode. *b) Die Bestimmung von* ^{32}P, ^{35}S *und* ^{36}Cl *nebeneinander* geschieht in 0,25 n Perchlorsäure (oder 0,25 n Salpetersäure) bei 6 V/cm (Anfangsstrom 12 Milliamp., Endstrom 40 Milliamp.). Die Probe (5 μl) wird in 10 cm Entfernung vom isoelektrischen Punkt in der Richtung zur Kathode aufgebracht. Der Papierstreifen muß unmittelbar nach der Elektrophorese in Ammoniakdämpfen neutralisiert werden. Bei einem Laufweg von 30 cm betragen die Wanderzeiten für PO_4^{3-} — 57 mm in Richtung zur Kathode, für SO_4^{2-} + 75 mm und für Cl^- + 141 mm in der Anodenrichtung. Denselben Trennungseffekt erzielt man mit 0,25 n Salpetersäure als Elektrolyt. — *c) Bei der Analyse der bestrahlten Chloride* $^{24}NaCl$, ^{42}KCl *und* $^{86}RbCl$, die mit ^{36}Cl und ^{32}P verunreinigt sind, werden die Anionen unter Verwendung der beschriebenen Verfahren ebenso vollkommen getrennt wie oben[1]. Man muß jedoch konzentriertere Probenlösungen (10–15%) benutzen und die Anionenwege werden etwas kürzer. — Zur Auswertung der Pherogramme bringt man den Papierstreifen unter ein Bleiblech, in dem sich ein rechteckiger Ausschnitt (5×10 mm) befindet; durch diesen mißt man für je 5 mm Verschiebung des Streifens die entsprechende Aktivität mit einem Geiger-Zählrohr. Einzelheiten des Auswertungsverfahrens sind im Original genau beschrieben.

In der zweiten Mitteilung berichtet M. Mach[2] über die *Bestimmung der radiochemischen Reinheit von* ^{131}J *und* ^{90}Sr. Die Trennung von ^{131}J von beigemengtem Radiotellur erfordert die vorhergehende oxydative Aufarbeitung der untersuchten Probe. Das ^{90}Sr enthält außer dem Tochter-Radioisotop ^{90}Y als radiochemische

Verunreinigungen die langlebigen Spaltungsradioisotope ^{137}Cs, ^{106}Ru und Radioisotope der Seltenen Erden (^{144}Ce, ^{147}Pm und Radioeuropium); außerdem kann im ^{90}Sr als isotopische Verunreinigung ^{89}Sr vorhanden sein. Die elektrophoretische Trennung wird deswegen schwierig und muß 2mal hintereinander in unterschiedlichen Elektrolyten vorgenommen werden. Die Anwesenheit von ^{89}Sr kann durch Kombination der Elektrophorese mit der Absorptionsanalyse der β-Strahlung festgestellt werden. – *Arbeitsweisen. a) Trennung von ^{131}J und Radiotellur.* Vor der Elektrophorese gibt man zu 0,25 ml der ursprünglichen Lösung des Radiopräparats 0,015 ml der Trägerflüssigkeit (13 g KJ + 0,01 g $NaHCO_3$ in 1 Liter Wasser) zu und oxydiert alles im Probierglas, indem man 0,5 ml 1,5–2%ige NaOCl-Lösung zugibt und 15 min lang auf kochendem Wasserbade erwärmt. 1 μl der so vorbereiteten Lösung bringt man auf den 10 cm von der Mitte in Anodenrichtung entfernten Punkt des Papierstreifens Whatman Nr. 1 (1,5 × 56 cm), der zwischen Glasplatten (9 × 40 cm) eingelegt und mit zwei Elektrolyten (bei der Kathode: 0,1 N-H_2SO_4 + 2 Vol-% Glycerin; bei der Anode: 0,1 N-Na_2SO_4 + 2 Vol-% Glycerin) gespeist wird; der Startpunkt der Probe wird vorher mit Anodenelektrolyt angefeuchtet. Die Trennung wird innerhalb 3 Std bei einer Spannung von 10 V/cm (Anfangsstrom 2,3 Milliamp., Endstrom 1,3 Milliamp.) vorgenommen; die Laufstrecken betragen für JO_4^- + 153 mm, für TeO_4^{2-} + 57 mm in Anodenrichtung gemessen von der Mitte des Papierstreifens an. – *b) Trennung von ^{90}Sr und seinen Verunreinigungen.* 1 μl der Lösung der zu untersuchenden trägerfreien Probe in 1 n Salpetersäure bringt man in die Mitte des Papierstreifens Whatman Nr. 1 (1,5 × 56 cm). Im ersten Trennungsvorgang (Elektrolyt: 0,5 n NaOH-Lösung) wird die vollständige Abtrennung des ^{137}Cs von Sr, Seltenen Erden, Ru, Zr und Nb, im zweiten (Elektrolyt: 2%ige Hexacyanoferrat(II)-lösung) die Trennung des ^{106}Ru von den Seltenen Erden, Zr, Nb, Cs und Sr erreicht; in der letztgenannten Operation kommt es auch zur guten Abtrennung von ^{90}Sr und ^{90}Y. Beide Elektrophoresen werden 2 Std lang bei einer Spannung von 10 V/cm durchgeführt. Die Wanderweiten betragen für ^{137}Cs – 195 mm (in Natronlauge), für ^{106}Ru + 158 mm (in Cyanoferrat(II)-lösung) von der Mitte des Papierstreifens gerechnet. – Die durch ^{106}Ru und ^{137}Cs verursachte Kontamination kann durch unmittelbare Durchmessung der Elektropherogramme nach Vollendung der Trennung festgestellt werden; die durch Radioelemente der Seltenen Erden verursachte Kontamination von ^{90}Sr ermittelt man mittels Durchmessung der Elektropherogramme nach 30 Tagen (d. h. nach praktischem Verschwinden des Tochter-Radioisotops ^{90}Y). – Weil die gegenseitige Trennung von ^{90}Sr und ^{90}Y im Cyanoferrat(II)-Elektrolyt praktisch vollkommen verläuft, kann durch Absorptionsanalyse der β-Strahlung des ^{90}Sr-Fleckes die etwaige Anwesenheit von ^{89}Sr (bis 1% herab) festgestellt werden (^{89}Sr ist durch β-Strahlung von wesentlich höherer Maximalenergie gekennzeichnet.)

[1] Chem. Prúmysl **8**, 236–239 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Radiolog. Forsch.-Inst. Prag (ČSR). – [2] Mach, M.: Chem. Prumysl **8**, 303–305 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) – [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 355 (1952). – [4] Chem. a. Ind. **27**, 1481 (1954). M. Hřivnáč

G. Zweig[1] berichtet über die *Wanderung der Farbstoffe Brilliant-Blau (kationisch) und Amaranth (anionisch) bei der Papierelektrophorese auf Cellulose- und Glaspapier.* Der erste Farbstoff wandert auf Glaspapier zur Kathode, der zweite zur Anode. Auf Cellulosepapier wandert auch Brilliant-Blau zur Anode, allerdings weniger stark als Amaranth. Auch ohne elektrisches Feld werden Unterschiede in der Wanderungsgeschwindigkeit für die beiden Farbstoffe beobachtet. Während auf Glaspapier beide gleich schnell laufen, wandert Brilliant-Blau auf Cellulose-

papier zweimal schneller als Amaranth. Die Messungen wurden mit dem Elektrophoreseapparat, Modell CP, der Fa. Beckman durchgeführt.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) 2, 202–203 (1959). Univ. Davis, Calif. (USA).
D. Jentzsch

Ein kombiniertes Papier- und Agar-Elektrophoresegerät aus Perspex-Material und mit Kohleelektroden für 8 bzw. 12 Proben gleichzeitig haben W. F. Bon und J. de Vries[1] in Ergänzung früherer Angaben[2] weiterentwickelt. Neben verschiedenen Zeichnungen sind einzelne Details der Apparatur kurz erläutert, wonach das Gerät selbst zu bauen sein dürfte. Der Gleichrichter sollte möglichst stabilisiert sein und maximal 500 V, 100 Milliamp. liefern. Bei der Agar-Elektrophorese von *Proteinen* erhält man mit einem Glycin-Natriumacetatpuffer (0,01 m bzw. 0,025 m, p_H 6,8) gute Ergebnisse. Besondere Vorrichtungen ermöglichen das direkte Aufbringen der Proben auf die Papierstreifen für die Papier-Elektrophorese. Für schnelles Arbeiten *(Albumine)* wird Whatman-Papier Nr. 1 benutzt. Bei *Serumproteinen* geben das Papier Schl. & Sch. Nr. 2043b und ein Barbituratpuffer (Veronal) gute Trenneffekte. Für Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **78**, 173–176 (1959). — [2] Bon, W. F., u. P. C. Nobel: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **77**, 47 (1958). E. Bankmann

Ein vereinfachtes Diaphragmaverfahren für die innere Elektrolyse beschreiben A. K. Ždanov, V. A. Chadeev und F. M. Mirzabekov[1]. Wie Abb. 1 zeigt, dient zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum eine grobporige Glasfritte (Nr. 1). Der Anodenraum ist mit einem Gummistopfen verschlossen; durch den Stopfen führt eine enge Öffnung für die Zn- oder Al-Anode sowie eine Glasverbindung mit dem Zweikugelaufsatz, der mit dem Anolyt (KCl- oder KNO_3-Lösung) gefüllt ist. Der Flüssigkeitsdruck verhütet den Eintritt des Katholyts nach oben; die untere Kugel dient zur Ansammlung von Gasen, die beim Auflösen der Anode aufsteigen (eine Zn-Anode löst sich sehr langsam, eine Al-Anode entwickelt bedeutende Mengen H_2). Die Brauchbarkeit der Anordnung wird am Beispiel der Kupferelektrolyse gezeigt. Die Elektrolyse erfolgt bei 70–80 °C. Die Ergebnisse sind sehr genau (60,39% Cu werden statt 60,40% gefunden). Gegenwart der doppelten Menge $FeSO_4$ in der Prüflösung hat keinen Einfluß auf das Resultat. Die Elektrolysedauer beträgt 40–90 min.

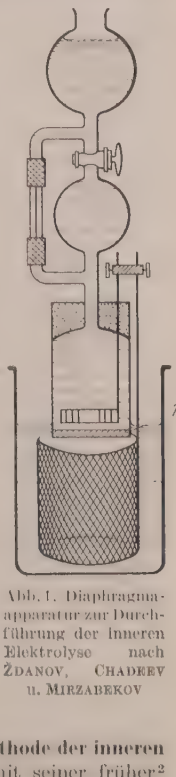


Abb. 1. Diaphragmaapparatur zur Durchführung der inneren Elektrolyse nach Ždanov, Chadeev u. Mirzabekov

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 661–663 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Zentralasiat. Lenin-Univ., Taschkent.
A. v. Wilpert

Analytische Ausnutzung von Oxydationsreaktionen in der Methode der inneren Elektrolyse. A. Lipčinský[1] untersucht im Zusammenhang mit seiner früher[2] beschriebenen Methode der Thalliumbestimmung als Tl_2O_3 weitere Anwendungsmöglichkeiten der inneren Elektrolyse zu Oxydationsreaktionen an der Anode. Als Ergebnisse der Untersuchung werden Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Mangan und zum qualitativen Nachweis von Mn^{2+}, J⁻ und Br⁻ beschrieben. Bestimmungen von Blei und Nickel als PbO_2 bzw. $Ni_2O_3 \cdot n\,H_2O$ unter Ver-

wendung von $K_2S_2O_8$ als Katholyt sind auch möglich. Die genauen Bedingungen hierfür sind aber noch auszuarbeiten. — *Bestimmung von Mn^{2+}-Ion durch Abscheidung von $MnO_2 \cdot H_2O$ an der Anode.* In dem früher[2] angegebenen Apparat wird die Hülse (Wandstärke 2 mm) durch 5—6maliges Eintauchen in 10%ige Kollodiumlösung mit einer dicken Kollodiumschicht bedeckt. Dann füllt man die Hülse mit einem PbO_2 – Na_2SO_4-Gemisch (Verhältnis 20:1), feuchtet die Füllung mit etwa 2 n Schwefelsäure an und stellt in die entstandene Mischung eine dicke Kohleelektrode hinein. Diese ist mit einer Schraubenmutter mit Gewinde zur Befestigung der Pt-Netzelektrode versehen. Die zu untersuchende Lösung (etwa 30 ml Gesamtvolumen) versetzt man mit 3 ml gesätt. Ammoniumacetatlösung und 0,5 g Ammoniumnitrat (die Lösung soll den p_H-Wert von 4,5 aufweisen), erwärmt auf 80° C und taucht dann in die Lösung die Elektroden ein. Gleich darauf unterbricht man die Erwärmung und leitet einen langsamen Luftstrom durch die Lösung. Die Elektrolyse dauert 3—5 Std (für 1,5—25 mg Mn). Nach Beendigung der Elektrolyse wäscht man die Platinnetzelektrode mit Wasser, Äthanol und Äthyläther, trocknet, bringt sie 30 min in einen Exsiccator über $CaCl_2$ und wägt als $MnO_2 \cdot H_2O$. Der relative Bestimmungsfehler beträgt etwa ± 0,7%; der abgeschiedene Braunstein ist dunkelbraun gefärbt und haftet sehr fest an der Pt-Elektrode. — *Nachweis von Mn^{2+}-Ion.* Bei rascher Durchführung des elektrolytischen Vorganges bei $p_H > 4{,}5$ und bei schwächerer Kollodiumbedeckung der Hülse bekommt man eine hellbraune Braunsteinform mit höherem H_2O-Gehalt, die an der Pt-Elektrode sehr schlecht haftet und deswegen für quantitative Bestimmungszwecke ungeeignet ist. Sie kann aber zu einem raschen und empfindlichen qualitativen Mangannachweis benutzt werden. Zu diesem Zweck neutralisiert man die zu untersuchende Lösung mit verdünnter Sodalösung bis zur schwach sauren Reaktion, erwärmt auf 60 bis 70° C, fügt wenig NH_4NO_3 dazu und elektrolysiert wie oben. In Gegenwart von Mn^{2+}-Ionen scheidet sich auf der Pt-Elektrode bald ein brauner Belag ab. Die Empfindlichkeit des Nachweises beträgt $0{,}8 \cdot 10^{-5}$ g Mn ml, die Reaktion wird nur von größeren Cl⁻-Konzentrationen gestört. — *Nachweis von Jodid und Bromid in der Mischung der Halogenide.* Man versetzt 2 ml der zu untersuchenden Lösung mit 1—2 Tr. Stärkelösung und etwa 0,5 g Kaliumchlorid und taucht einige Sekunden lang die mit PbO_2 – verdünnter H_2SO_4 als Katholyt gefüllte Hülse und einem aufgewundenen Platindraht als Anode in die Lösung ein. Wenn die untersuchte Lösung farblos bleibt, wird die Hülse nochmals auf kurze Zeit eingetaucht. Sind J^--Ionen vorhanden (Blaufärbung), elektrolysiert man zum Nachweis der Br^--Ionen weiter, bis nach dem Verschwinden der Blaufärbung die gelbe Farbe der Bromstärkeverbindung auftritt. Der J^--Nachweis gelingt bis zur Grenzkonzentration $1:10^5$. Neben der 10^4fachen Menge Br^- und der $3 \cdot 10^4$fachen Menge Cl^- können noch $5 \cdot 10^{-5}$ g J^- erfaßt werden. Für den Br^--Nachweis gilt die Grenzkonzentration $1:4 \cdot 10^5$. Neben der $3 \cdot 10^4$fachen Menge Cl^- sind noch $5 \cdot 10^{-4}$ g Br^- nachzuweisen. Man kann bei der inneren Elektrolyse die einzelnen Halogene auch selektiv oxydieren. So wird beim Verwenden eines Gemisches HgO – H_2O als Katholyt nur die Oxydation von J^--, beim Verwenden des Gemisches MnO_2 + verdünnte H_2SO_4 als Katholyt nur die Oxydation von J^-- und Br^--Ionen und schließlich beim Verwenden des Gemisches PbO_2 – verdünnte H_2SO_4 als Katholyt die Oxydation von allen drei Halogenen (J^-, Br^-, Cl^-) durchlaufen. Von diesem Standpunkt aus kann die oxydative innere Elektrolyse als Methode der elektrolytischen Oxydation mit kontrolliertem Anodenpotential angesehen werden.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 402—407 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem.-Technol. Inst., Sofia (Bulgarien). — [2] Lipčinsky, A.: Ž. anal. Chim. **12**, 83 (1957); vgl. diese Z. **160**, 41 (1958). M. Hřivnáč

Über die theoretischen Grundlagen und über experimentelle Untersuchungen bei der elektrolytischen Abscheidung und Auflösung von Metallen berichtet H. Gerischer[1], wobei vor allem rasch verlaufende Elektrodenvorgänge berücksichtigt werden. Die Messung solcher schnellen Elektrodenreaktionen kann auf potentiostatischem oder galvanostatischem Wege erfolgen. Am System Zinkamalgam/Zn^{2+} in wäßriger Lösung mit einer Amalgamtropfelektrode als Meßelektrode sollte gleich zu Beginn eine hohe Stromstärke vorliegen, die dann kontinuierlich abnimmt. In Wirklichkeit steigt jedoch die Stromstärke in sehr kurzer Zeit zu einem Maximum an, welches durch die Kapazität (elektrische Doppelschicht, Ohmscher Widerstand) bedingt ist. Zur Messung sehr schneller Elektrodenreaktionen wird die „Doppelt-Impuls-Methode" verwendet, die eine Kombination aus der potentiostatischen und galvanostatischen Methode darstellt. So kann z. B. die Ein-Stufen-Reaktion $Ag + 2NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + e^-$ erfaßt werden. Meist bestehen bei diesen Reaktionen mehrere Möglichkeiten, z. B. $Cd + 2CN^- \rightleftarrows Cd(CN)_2 + 2e^-$ und $Cd + 3CN^- \rightleftarrows [Cd(CN)_3]^- + 2e^-$. Letztere verläuft bei Cyanidkonzentrationen $> 0{,}1$ m. Bei der Abscheidung und Auflösung von Metallen spielt die Oberflächenaktivität, die durch Adsorption von Metallatomen auf der Oberfläche erklärt wird, eine Rolle. Diese adsorbierten Atome, die etwa $1-2\%$ einer monomolekularen Oberflächenbedeckung ausmachen, stehen im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Atomen im Gitter.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 33—39 (1959). Max-Planck-Inst. Metallforschung, Stuttgart. G. Denk

Coulometrische Titrationen. H. A. Laitinen und B. B. Bhatia[1] berichten über *coulometrische Titrationen in der Schmelze des eutektischen Gemischs von LiCl und KCl* (41 Mol-% KCl) bei 450° C. Gearbeitet wird in der früher angegebenen Meßzelle[2] unter Argon mit konstantem Strom mit einer Graphit-Generatorelektrode zur Erzeugung von Fe^{III}-Ionen und mit einer Platinmikroelektrode (0,13 mm^2 Oberfläche) als Indicator bei der amperometrischen oder Dead stop-Endpunktsbestimmung. Bei potentiometrischer Endpunktsbestimmung dient die Graphitelektrode als Indicator. — Zur *Chrombestimmung* werden 0,027—19,4 mg unter Argon auf das sorgfältigste (mit Salzsäure und Wasser) gereinigtes Chrom anodisch aufgelöst, anschließend eine entsprechende Menge Eisen. Nach Einsetzen der Graphitelektrode wird dann mit 1 Milliamp. coulometriert. Der Endpunkt wird amperometrisch bei $-0{,}1$ V gegen eine Platin-Platin(II)-chlorid-Elektrode[2,3], nach der Dead stop-Methode bei Anliegen einer Spannung von 250 mV und potentiometrisch gegen die Platin-Platinchlorid-Elektrode gemessen. — Die *Vanadiumbestimmung* erfolgt in gleicher Weise (0,28—19,0 mg), amperometrisch bei $-0{,}2$ V, nach der Dead stop-Methode mit 350 mV. In allen Fällen wird laufend mit Argon gerührt. Die Bestimmungen sind zuverlässig, wenn der polarographisch gemessene Reststrom der leeren Schmelze bei $-2{,}0$ V 1,5 μA nicht übersteigt. Die Dead stop-Endpunktsanzeige ist die empfindlichste. Gemische von Cr und V sind nicht zuverlässig analysierbar.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1995—1997 (1958). Univ. Urbana, Ill. (USA). — [2] Laitinen, H. A., u. C. H. Liu: J. Amer. chem. Soc. **80**, 1015 (1958). — [3] Laitinen, H. A., u. W. S. Ferguson: Analyt. Chemistry **29**, 4 (1957); vgl. diese Z. **159**, 131 (1957/58); vgl. auch H. A. Laitinen, W. S. Ferguson u. R. A. Osteryoung: J. electrochem. Soc. **104**, 516 (1957). K. Cruse

Polarographie. Y. Mashiko, N. Hosoya und M. Akimoto[1] haben eine *Verbesserung der von Heyrovský angegebenen Anordnung zur Aufnahme von Differenzpolarogrammen* an zwei Tropfelektroden vorgeschlagen. Durch Überlagern einer kleinen Spannung an den Quecksilberanoden (Bodenquecksilber) wird erreicht,

daß die Nullanzeige am Galvanometer konstant bleibt, daß bei guter Synchronisation der Tropfelektroden ein besonders glattes Polarogramm gewonnen wird, daß die Spitzen vollkommen symmetrisch sind und daß ihre Maxima dem Halbstufenpotential entsprechen, wenn um den Spannungsabfall in der Meßzelle korrigiert und gegebenenfalls auch das Nachhinken des Schreibers berücksichtigt wird. Die „Spitzenströme" in $5 \cdot 10^{-4}$ bis $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ m Cd-Lösungen in 0,1 m Kaliumchlorid-Salzsäure-Pufferlösung sind auf 1,6% reproduzierbar und der Konzentration streng linear proportional.

[1] Jap. Analyst **7**, 702–706 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Hot Spring Res. Center u. Nihon Univ. (Japan). K. Cruse

L. Vignoli und B. Cristau[1] untersuchen die *Eignung des Polyvinylpyrrolidons (PVP) als Maximumunterdrücker* bei polarographischen Untersuchungen. Verwendet wird das Präparat „Subtosan-Retard", eine 25%ige neutralisierte Lösung, in starker Verdünnung. Festgestellt wird eine vollkommene *Unterdrückung des Sauerstoffmaximums* (0,005 n KCl-Lösung) bei einem PVP-Gehalt von 50 mg/l. Das Polarogramm wird im übrigen in keiner Weise beeinflußt, so daß das Ausmaß der Erniedrigung des Maximums auch zur PVP-Bestimmung (geringere Gehalte) verwendet werden kann. Am Polarogramm von *Blei* (0,005 m) in 1 m KCl-Lösung und ebenso von As^{III} (50 µg/ml) in 2 n Salzsäure wird demgegenüber eine Beeinflussung der Polarogramme festgestellt, die sich auch auf die Stufenhöhen der Depolarisatoren auswirkt.

[1] Chim. analytique **40**, 458–459 (1958). Fac. Médecine et Pharm. Marseille (Frankreich). K. Cruse

Amperometrie. J. T. Stock[1] hat im Anschluß an eine frühere Übersicht zur amperometrischen Titration[2] eine Zusammenfassung über die *amperometrische Titration von Metallen an verschiedenen festen Elektroden* gegeben. An 118 Literaturzitaten sind apparative Anordnungen für rotierende und vibrierende Elektroden, Metallbestimmungen, auch die Bestimmung von Anionen, Halogenen und von einigen organischen Verbindungen behandelt.

[1] Microchemic. J. **2**, 229–244 (1958). Univ. Storrs, Conn. (USA). — [2] Metallurgia **36**, 51 (1947). K. Cruse

I. M. Kolthoff und E. R. Nightingale jr.[1] berichten über das *voltammetrische Verhalten einer rotierenden (600 U/min) Wolframelektrode in einem inerten Elektrolyten und über die potentiometrische Titration an der gegen Platin geschalteten Wolframelektrode* als einer angreifbaren Elektrode. Auf 10% genau reproduzierbare Strom-Spannungskurven (0,074 und 0,148 V/min) werden erhalten, wenn die Wolframelektrode (0,5 mm starker Draht) kurz in $NaNO_2$-Schmelze eingetaucht und anschließend mit konz. Salzsäure und Wasser gewaschen wird. Vor der Verwendung soll die Elektrode dann noch in 0,1 n Überchlorsäurelösung gegen die gesätt. Kalomelelektrode kurzgeschlossen werden. Da sich das Elektrodenpotential für das Redoxsystem Fe^{II}–Fe^{III} in nicht zu verd. Lösungen (in 0,1 n Salzsäure) nahezu richtig einstellt und da die Wolframelektrode in Ce^{IV}-Lösung stets negativer ist als die Platinelektrode, kann Fe^{II} an Wolfram als Bezugselektrode mit Ce^{IV} (0,1 m in 2 n Schwefelsäure) titriert werden. In sehr verd. Lösungen verbietet sich die Titration mit der Wolframelektrode, da dann die Oxydation des Wolframs durch Fe^{III} ins Gewicht fällt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 593–600 (1958). Univ. Minneapolis, Minn. (USA). K. Cruse

Chronopotentiometrie. *Die Ausführung von Messungen in einem Lösungstropfen* beschreiben R. T. Iwamoto, R. N. Adams und H. Lott[1]. Verwendet wird eine entsprechend kleine Glas-Mikroelektrode als Bezugselektrode. Sie ist von einem Platindrahtring als Hilfselektrode umgeben. Arbeitselektrode ist entweder ein Platinblech, das auf kleiner, der Bezugselektrode angepaßter Kreisfläche mit Lack isoliert ist, durch den aufgetragenen Tropfen aber am Rande Kontakt erhält, oder ein Quecksilbertropfen auf einer aufwärts endenden starkwandigen Capillare von 2,5 mm lichter Weite. In dieser Anordnung lassen sich 0,05—0,10 ml Lösung analysieren. Die bei anodischer Oxydation von *Jodid* in 0,08 m Schwefelsäure (6,8 μA) und von *Hexacyanoferrat(II)* in 0,05 m Schwefelsäure (6,4 μA), sowie die bei Reduktion von *Hexacyanoferrat(III)* in 0,05 m Schwefelsäure (6,4 μA) ermittelten Werte für $\tau^1/_2$ sind der Konzentration bis 2,5 bzw. 5,0 und $4,0 \cdot 10^{-4}$ m streng linear proportional und auf 1% genau reproduzierbar. Wird *Zink* in 0,1 m Kaliumnitratlösung (6,4 μA) an Quecksilber reduziert, so liegt der Fehler bei 2—6%, was auf ungleichmäßige Oberflächen des Quecksilbers zurückgeführt wird. Eine Lösung von $5 \cdot 10^{-6}$ m Kaliumjodid in 1 m Schwefelsäure (0,07 ml $\hat{=}$ $3,5 \cdot 10^{-10}$ val) zeigt nach Elektrolyse mit 1,1 μA noch ein auswertbares Stufen-Chronopotentiogramm. Die Analysen sind in 1—2 min ausführbar.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 84—88 (1959). Univ. Lawrence, Kan. (USA). K. Cruse

Th. Kuwana und R. N. Adams[1] untersuchen die *Eignung einer Quecksilberchloridfilm-Elektrode* bei elektroanalytischen Messungen und berichten über deren Eigenschaften bei Verwendung als Anode in der *Chronopotentiometrie*. Gearbeitet wird in der Lucite-Meßzelle nach Ch. N. Reilley, G. W. Everett und R. H. Johns[2] mit 1,47 cm² großer Anodenoberfläche in 0,2 m Kaliumchloridlösung mit etwa 0,002 Mol/l Salzsäure (p_H etwa 2,7) bei einem Gehalt von 10^{-3} bis 10^{-4} Mol/l *organischer*, zu *oxydierender Substanz*. Wird mit 240 μA/cm² elektrolysiert, so zeigt das Chronopotentiogramm zuerst die Passivierung der Quecksilberanode durch Filmbildung an (bei $-0,08$ V), dann aber eine ausgeprägte Oxydationsstufe für beispielsweise *N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin* bei $-0,55$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Die Übergangszeit bei der Filmbildung ist von der Chloridkonzentration abhängig. Bei Stromdichten zwischen 100 und 400 μA/cm² liegen in 0,2—0,3 m Chloridlösung optimale Verhältnisse vor (Minima der Übergangszeiten). Komplexbildende Anionen (Oxalat, Sulfat, Phosphat, Jodid) sind nur bei geringen Konzentrationen unter 0,05 m ohne Einfluß. Nitrate, Acetate, Fluoride und Perchlorate sind bis zu einem Gehalt von 0,1 m zulässig. Erschütterungen müssen während der Messung vermieden werden. Neben Dimethyl-p-phenylendiamin (bis $3 \cdot 10^{-3}$ m) wird für *o-Tolidin* (bis $4 \cdot 10^{-3}$ m) und für *Hydrochinon*, auch für *Anilin* (bis $8 \cdot 10^{-3}$ m) eine ausgezeichnete Eichgerade für das Diagramm von $\tau^1/_2$ gegen die Konzentration erhalten. Oberflächenaktive Substanzen und Partner, die schwerlösliche Quecksilbersalze bilden, stören die Filmbildung und damit auch die Analysierbarkeit. Die gemessenen $E^1/_4$-Werte stimmen mit denjenigen an der Platinanode gut überein. Die Quecksilberchloridfilm-Anode wird zweckmäßig vor jeder Meßreihe kathodisch gereinigt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 51—60 (1959). Univ. Lawrence, Kan. (USA). [2] Analyt. Chemistry **27**, 483 (1955); vgl. diese Z. **150**, 204 (1956).
K. Cruse

Nach einer weiteren Mitteilung haben Th. Kuwana und R. N. Adams[1] die Quecksilberchloridfilm-Elektrode in der gleichen Meßzelle auch bei Oxydationen bei laufender Spannungssteigerung zwischen -3 und -3 V und mit einer Änderungsgeschwindigkeit von 0,2—5,0 V/min angewendet, bei gleichzeitiger Registrie-

...ung des Stromverlaufs. Zunächst wird die Lösung von Sauerstoff befreit (5 min Wasserstoff) und die Einstellung des Potentials 0,00 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode abgewartet. Dann wird zur Titration bis + 1,4 V polarisiert. Bei Potentialen auf + 0,10 V bleibt der Film erhalten, so daß dann die zu oxydierende und zu reduzierende Substanz nacheinander und nach Behandeln mit Wasserstoff und Bewegen der Lösung analysiert werden kann. Bei der Oxydation von 10^{-3} bis 10^{-4} m Lösungen von *Anilin, Hydrochinon, p-Hydroxyphenylamin, Kochsalz, Jodwasserstoff* und *Dimethyl-p-phenylendiamin* (600 mV) usw. werden der Konzentration proportionale Spitzenströme von 3 bis 5% erhalten. Auch *Hexacyanoferrat(II)* neben der Oxydationsstromspitze von Co^{II}, Fe^{II} und Tl^{I}, auch Jodid und Bromid sind noch analysierbar. Interessant ist es, daß auch *p-Nitranilin* bei + 1,1 V oxydiert (Anzeigestrom), nach Umlegen des Potentials an der gleichen Elektrode durch Reduktion der NO_2-Gruppe, läßt. Die Analyse mit wechselnder Spannung ist 10mal empfindlicher als die Chronopotentiometrie. Die Empfindlichkeit kann durch Pausen bis zu einem gewissen Grade noch gesteigert werden. Die Spitzenströme sind der Wurzel der Spannungsänderungsgeschwindigkeit fast proportional und in Mittel auf 3% reproduzierbar. Der halbe Spitzenstrom wird bei Potentialen erreicht, die mit den polarographischen Halbwellenpotentialen gut übereinstimmen und die von der Konzentration unabhängig sind, sofern zur Einstellung *nicht mehr als 0,02 Coulombs aufgewendet werden.*

Rec. trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **20**, 99—107 (1959). Univ. Lawrence, Kan. (USA). K. Cruse

Radiometrische Titrationen mit $[^{60}Co(CN)_6]^{3-}$-Ionen entsprechender Lösungen hat T. Petrášek[1] in Fortsetzung seiner Arbeiten[2] auch bei Cu^{2+}-, Cd^{2+}-, Zn^{2+}- und Cr^{3+}-Ionen ausgeführt. Es bildet sich während der Titrationen jeweils eine Verbindung $Cu_x[^{60}Co(CN)_6]_y$ bzw. die analogen Cd-, Zn- oder Cr-Salze. Die untersuchten Lösungen enthalten die Me^{n+}-Ionen in 7 n salzsaurer oder 2,7 n schwefelsaurer Lösung und sind mit verschieden Mengen an Maßlösung ($Na_3[^{60}Co(CN)_6]$ oder $K_3[^{60}Co(CN)_6]$) versetzt worden. Nach 10 Std. oder bei Zentrifugieren nach kürzerer Zeit wird die Aktivität der überstehenden Lösung gemessen. Die Genauigkeiten betragen bei Cu^{2+} 2%, bei Cd^{2+} und Zn^{2+} (nur in 7 n salzsaurer Lösung) 2%, bei Cr^{3+} 3,5% (wahrscheinlich durch Einbau von $Na_3[^{60}Co(CN)_6]$ in den $Cu_3[^{60}Co(CN)_6]_2$-Niederschlag).

[1] Kernenergie **2**, 292—311 (1959). Inst. angew. Radiokol., Leipzig. [2] Siehe z. B. Kernenergie **1**, 217 (1958); vgl. diese Z. **168**, 209 (1959).

Klaus Brodersen

Massenspektroskopie. V. Mayerson[1] zeigt an zwei Beispielen an binären Mischungen (*Benzol-Cyclohexan* und *Butylmercaptid-Butylsulfid*) die *Ableitung der Massenspektren der reinen Komponenten aus den Mischungsspektren.* Bisher nur für zwei Mischungen verwendet, läßt sich dieses Verfahren auch ausdehnen auf Gemische mit drei und mehr Komponenten, wenn nur genügend verschiedene Mischungen der gleichen Komponenten verfügbar sind und die Spektren entsprechende Peaks aufweisen, die nicht miteinander interferieren. Der Rechengang wird an einem aufgezeigt und durch zwei Tabellen erläutert.

[1] Anal. Chemistry **31**, 174—175 (1959); Standard Oil Co. (Indiana), Whiting, Ind. (USA). F. Aulinger

Redoxkinetische Titration. K. G. Dose, C. B. Karayan und K. Sunda-ram[1] haben auf der Grundlage der bekannten Eigenschaft von reversiblen Elektroden, auf den sogenannten redoxmetrischen Effekt[2], eine neue elektroanalytische

Technik, die *redoxkinetische Titration*, aufgebaut. Die Methode wird an der Titration von angesäuerter *Eisen(II) ammoniumsulfatlösung* mit Kaliumpermanganatlösung erläutert, sowohl für die Analyse mit konstanter Spannung wie bei konstantem Strom. Titriert werden 0,02 n Lösungen an etwa 0,1 cm² großen Elektrodenoberflächen. Im Gegensatz zur üblichen Redoxtitration mit überlagerter Wechselspannung (etwa 10 mV) sind hierbei deutlich höhere Spannungen (25 bis 100 mV) vorteilhaft. Der Endpunkt ist auf $\pm 0{,}4\%$ genau feststellbar.

[1] Analyst **83**, 696–698 (1958). Central Electrochem. Res. Inst., Karaikudi (Indien). — [2] Doss, K. S. G., u. H. P. Agarwal: J. Sci. Ind. Res. **9** B, 280 (1950).
K. Cruse

Mit dem Mechanismus von induzierten Reaktionen, die analytische Bedeutung haben, befassen sich M. Ishibashi, T. Shigematsu und S. Shibata[1]. Sie unterscheiden eine Primärreaktion zwischen dem „Actor" und dem „Induktor", die zu einem „induktiven Actor" führt. Ihr folgt die induzierte Reaktion zwischen diesem induktiven Actor und dem „Acceptor". Eine Reaktion dieser Art ist die Umsetzung zwischen $KMnO_4$, Fe^{2+} und Cl^-. Der Actor ist dabei das Permanganation, der Induktor Eisen(II). Als Zwischenprodukt (induktiver Actor) treten Mn^{VI} und Mn^{V} auf, die mit dem Acceptor Cl^- weiter reagieren. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Cl^- und Mn^{VI} bzw. Mn^{V} nimmt ab mit abnehmendem Verhältnis Acceptor/Induktor und mit abnehmender Säurekonzentration. Die Wirkung der Mn^{2+}-Ionen bei der Zimmermann-Reinhardt-Titration beruht auf ihrer äußerst raschen Reaktion mit dem Actor Mn^{VI}.

[1] Jap. Analyst **8**, 17–20 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto u. Government Ind. Res. Inst. Nagoya (Japan). G. Denk

p_H-Messungen. K. Schwabe[1] hat in einer 3. Mitteilung[2] über p_H-Messungen unter extremen Bedingungen über die p_H-Messung in nichtwaßrigen Flüssigkeiten berichtet. Erörtert wird besonders die Bedeutung des p_H-Wertes in wasserfreien und wasserhaltigen Medien, der Mediumeffekt und die unterschiedliche Abhängigkeit der verschiedenen Aciditätsmaße vom Wassergehalt in Mischungen mit Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Aceton und Dioxan. Darüber hinaus wird die Eignung der Wasserstoffelektrode, von Redox- und Metallelektroden und von der Glaselektrode zu derartigen Messungen diskutiert, ferner die p_H-Messung an Festkörpern und in Schmelzen mit der Elektrode nach T. Forland und M. Tashiro[3], sowie die Eignung der Kalomel- und der Quecksilberacetat-Elektrode als Bezugselektrode.

[1] Chemie-Ing.-Techn. **31**, 109–117 (1959). Techn. Hochschule Dresden. [2] Schwabe, K.: Chemie-Ing.-Techn. **30**, 228 (1958). — Chemiker-Ztg. **82**, 347 (1958); vgl. diese Z. **168**, 43, 44 (1959). — [3] The Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Pa., Mineral Industries Contribution No. 55–59. K. Cruse

In die Versuchsreihen über das thermogravimetrische Verhalten analytischer Niederschläge haben Cl. Duval, P. Champ und P. Faucounier[1] die *Fällung des Iridiums mit Ameisensaure*, *Mercapto-2-benzthiazol und Sulfidionen* einbezogen. Bei der Reduktion mit *Ameisensaure* in acetatgepufferter Lösung wird das Metall in so feiner Verteilung erhalten, daß es sich nur schwer filtrieren läßt. Es wird empfohlen, in den Filtertiegel eine Schicht Glaswolle zu pressen, wodurch das Metall zurückgehalten wird. Beim Erhitzen bleibt das Gewicht bis 870° C konstant. — Der orangegefärbte Niederschlag mit *Mercapto-2-benzthiazol* nimmt ohne scharfe Zwischenstufen bis 520° C ab; das dann vorliegende Iridium ändert sein Gewicht bis 980° C nicht mehr. — Die Thermolysekurve der *Sulfidfällung* zeigt

bei 85° C keinen Haltepunkt, entsprechend einer Verbindung $Ir_2S_3 \cdot 10\,H_2O$, wie von I. K. Taimni und G. B. S. Salaria[2] behauptet wird. Ab 410° C tritt vorübergehend eine Gewichtszunahme auf, bedingt durch Oxydation des Sulfids zum Sulfat. Gegen 800° C liegt dann metallisches Iridium vor.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 152–153 (1959). École Nat. Sup. Chimie und Lab. Administ. Monnaies, Paris (Frankreich). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 329 (1954); vgl. diese Z. **147**, 145 (1955). G. Denk

In einer weiteren Arbeit wurde das *thermogravimetrische Verhalten der Hafniumfällungen* von A. Dautel und Cl. Duval[1] untersucht. - Das mit Ammoniaklösung aus einer Lösung von Hafniumoxychlorid gefällte Oxydhydrat verliert beim Erhitzen (300° C/Std) zunächst rasch, ab 199° C langsam Wasser und liegt ab 350° C als HfO_2 vor. Zwischenstufen werden dabei nicht beobachtet. Ganz ähnlich verhält sich das mit einem ammoniakhaltigen Luftstrom gefällte Oxydhydrat. Die Fällung mit Tannin ist ab 655° C völlig in HfO_2 übergegangen. — Die Verbindung $Hf(SeO_3)_2$, die bis 230° C beständig ist, eignet sich zur analytischen Bestimmung des Hafniums; zur Überführung in das Oxyd sind Temperaturen über 680° C notwendig. Die Wägung kann sowohl als Selenat als auch als Oxyd erfolgen. Dagegen liefert die Fällung als basisches Selenit keine definierten Verbindungen. — Auch die Fällung als Tetramandelat ist eine geeignete Bestimmungsform. Die Verbindung ist bis 263° C beständig, ab 497° C liegt Oxyd vor. — Sehr gute Ergebnisse werden bei der Fällung mit p-Hydroxyphenylarsenat erzielt, wenn der Niederschlag auf 600° C erhitzt wird. — Der mit Ammoniumphosphat erhaltene Niederschlag gibt bis 135° C sein Wasser ab, geht bei 350° C in $HfOHPO_4$ und gegen 700° C in HfP_2O_7 über. — Aus dem mit Kupferron erhaltenen Niederschlag wird ab 670° C HfO_2 erhalten. — Zur Wiedergewinnung des Hafniums werden die Niederschläge mit $Na_2S_2O_7$ geschmolzen oder mit konz. Schwefelsäure abgeraucht. Der Rückstand wird mit warmer halbkonz. Schwefelsäure aufgenommen, filtriert und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird nach der Filtration mit ammoniakalischem Wasser sulfatfrei gewaschen, in Salzsäure gelöst und die Lösung eingedampft. — Zur Entfernung von Eisenspuren, durch die der Niederschlag gelb gefärbt ist, wird der Rückstand in 20 ml 8 n Salzsäure gelöst und mit 50 ml Isopropyläther das Eisen extrahiert. — HfP_2O_7 wird mit Na_2CO_3 geschmolzen, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und das Hafnium mit Kupferron gefällt. Nachdem bei 900° C zu Oxyd verglüht worden ist, wird weiter verfahren, wie oben beschrieben. — Bei der spektrographischen Untersuchung von Hafnium- und Zirkoniumoxychlorid werden zwischen 6 und 38 μ keine Infrarotlinien gefunden, die der Gruppierung HfO bzw. ZrO zugeordnet werden können.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 154–159 (1959). École Nat. Sup. Chimie, Paris (Frankreich). G. Denk

Zur Bestimmung der Löslichkeit von organischen Lösungsmitteln in Mineralsäuren, welche bei Untersuchungen über Extraktionsverfahren wichtig ist, beschreibt D. G. Tuck[1] folgendes einfach und schnell ausführbare *Verfahren.* Gleiche Volumenteile Lösungsmittel und Mineralsäure werden in einer verschlossenen Flasche 30 min geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird die organische Schicht verworfen und ein aliquoter Teil (1–3 ml) der wäßrigen Phase in ein am oberen Ende 4,5 cm lang ausgezogenes Zentrifugengläschen von etwa 7,5 ml Inhalt (für Babcock-Test) übergeführt. Nach Neutralisieren mit 25%iger Sodalösung (unter Kühlung) wird einige Minuten zentrifugiert und die Menge des ausgeschiedenen Lösungsmittels im engen Teil des Röhrchens mikroskopisch gemessen. Die Menge an Sodalösung bzw. Wasser muß so bemessen werden, daß das

Lösungsmittel sich nur in dem ausgezogenen und (durch Auswiegen mit Wasser) geeichten Teil des Gläschens befindet.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 159–163 (1959). Cornell Univ., Ithaca, N.Y. (USA). H. Garschagen

Über die tüpfelcolorimetrische Bestimmung verschiedener Metallionen nach der Ringofenmethode[1] berichten H. Weisz, M. B. Celap und V. V. Almažan[2]. Die Metalle werden im Ring als Sulfide gebunden, durch Waschen mit Silbernitratlösung in die äquivalente Menge Silbersulfid übergeführt und mit einer AgS-Standardskala verglichen. Zur Bestimmung von Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, As^{3-}, $Sb^{III,V}$, Sn^{4+}, Mo^{5+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} *und* Cr^{VI} werden 3 Ringe aus einer geeigneten Anzahl von Probetropfen hergestellt. Der durch Vergleich mit der Silbersulfidskala erhaltene Wert bezieht sich auf einen Kupferstandard und muß mittels eines gegebenen Faktors auf das zu prüfende Metall umgerechnet werden. — *Zur Herstellung des Standards* werden 1, 2, 4, 6, 8 und 10 Tr. einer Kupferstandardlösung, mit 0,1 mg Cu/ml, auf dem Ringofen mit Wasser, dem auf 20 ml 1 Tr. Salzsäure zugesetzt wurde, in die Ringzone gewaschen und getrocknet. Die Tropfengröße beträgt etwa 1,5 μl. Die kupferhaltigen Filter werden in 50 ml frisch gesätt. H_2S-Wasser + 1 Tr. konz. Salzsäure gebadet. Es wird gründlich mit Wasser nachgewaschen und in einer 1%igen Silbernitratlösung 10 min entwickelt. Auf den Filtern hat sich eine dem Kupfersulfid äquivalente Menge Silbersulfid niedergeschlagen. Nach dem Waschen mit Leitungs- und dest. Wasser werden die Filter getrocknet. Die so erhaltene Skala ist unbegrenzt haltbar. Beleganalysen zeigen, daß recht befriedigende Ergebnisse erhalten werden. Im Original ist für jedes Metall eine Fällungsvorschrift gegeben und die Möglichkeit der Abtrennung störender Ionen wird kurz diskutiert.

[1] Weisz, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 785; vgl. diese Z. **148**, 146 (1955/1956). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 36–43. Techn. Hochsch. Wien. H. Zimmer

Bestimmung der Metalle als Sulfide. *Ruthenium und Indium* können mit Hilfe der 2 n Natriumsulfid-Reagenslösung von den *Erdalkalien abgetrennt* werden, berichtet G. B. S. Salaria[1] in Fortsetzung seiner Arbeiten[2]. — Man versetzt zur *Rutheniumbestimmung* die Erdalkalien enthaltende Probelösung bis zur Trübung mit Ammoniak, fügt 40–50 ml 2 n Natriumsulfidlösung und so viel 6 n Essigsäure zu, daß die Lösung 3 n an Säure ist. Nach Zusatz von 10–15 g Ammoniumacetat wird gekocht, nach dem Abkühlen das $Ru_2S_3 \cdot 2H_2O$ durch einen Glasfiltertiegel (G 4) abfiltriert, mit Wasser gewaschen, im Vakuum $^1/_2$ Std getrocknet und gewogen. – Im Filtrat können nach Verkochen des Schwefelwasserstoffes, Neutralisation mit Ammoniak (D 0,88) und Verdünnen auf 250 ml die Erdalkalien in bekannter Weise bestimmt werden. — Zur *Indiumbestimmung* geht man ebenso vor, wäscht jedoch den Niederschlag nicht mit Wasser, sondern mit heißer 3 n Essigsäure, Alkohol und Äther und wägt als In_2S_3. Es gelingt so, 28–36 mg Ru von 55–70 mg Ba, 34–44 mg Sr, 7,2–9 mg Ca oder 12–16 mg Mg zu trennen, sowie 22–30 mg In von 57–72 mg Ba, 34–44 mg Sr, 40–50 mg Ca und 12–16 mg Mg abzutrennen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 68–69 (1959): Univ. Allahabad (Indien). – [2] Taimni, I. K., u. G. B. S. Salaria: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 28 (1955); vgl. diese Z. **150**, 279 (1956). — Salaria, G. B. S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 244 (1958); vgl. diese Z. **167**, 149 (1959). Klaus Brodersen

Die Abtrennung des Arsens, Antimons, Tellurs, Selens oder Molybdäns von Strontium, Calcium oder Magnesium gelingt nach I. K. Taimni und S. N. Tandon[1] ebenfalls mit Hilfe der *2n Natriumsulfid-Reagenslösung*. Man behandelt die Probe-

lösung mit einem Reagensüberschuß, wobei die erstgenannten Metallionen Thiosalze bilden, säuert mit einer gemessenen Menge Salzsäure an und kann nach dem Kochen und Abkühlen die Sulfide der genannten Metalle (As_2S_5, Sb_2S_3, TeS_2, SeS_2 oder $MoS_3 \cdot 2H_2O$) abfiltrieren und wägen. — Auch *Zinn* soll sich so neben Erdalkalien durch Zersetzung des Thiosalzes bestimmen lassen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 70–72 (1959). Univ. Allahabad (Indien).
KLAUS BRODERSEN

Eine thermometrische Titration einbasischer schwacher Säuren führten J. JORDAN und W. H. DUMBAUGH, jr.[1] für *Borsäure, Essigsäure, Monochloressigsäure* und *Trichloressigsäure* mit Natronlauge als Titrationsmittel durch. Die Neutralisationswärmen dieser 4 Säuren liegen zwischen 10,6 und 14,4 kcal/Mol, während sich die Dissoziationskonstanten um etwa 9 Zehnerpotenzen unterscheiden. Deshalb können die Säuren alle 4 gut thermometrisch titriert werden, während potentiometrische Titrationen nicht in jedem Falle möglich sind. Für Konzentrationen $\geq 3 \cdot 10^{-3}$ m sind thermometrische automatische Titrationen mit $\pm 1\%$ Fehler möglich. Die unterschiedlichen Dissoziationskonstanten sind ohne Einfluß auf das Ergebnis. — *Arbeitsweise.* In bezug auf Apparatur und Verfahren wird auf eine Arbeit von J. JORDAN und T. G. ALLEMAN[2] verwiesen. 50 ml 10^{-3} bis 10^{-1} m Lösungen wurden automatisch thermometrisch im CO_2-freien System bei 25° C mit 0,1–5 m Natronlauge mit einer Geschwindigkeit von 0,02 ml/sec titriert. Es wurde vor der Titration ein Wärmeausgleich bei geschlossenem Dewargefäß vorgenommen. Dann erst wurde die Bürettenspitze eingeführt. Um eine genaue Endpunktsbestimmung zu erhalten, wurde das Titrationsmittel wenig kälter als die zu titrierende Lösung gehalten. Dabei konnte ein scharfer Winkel in der Kurve erzielt werden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 210–213 (1959). Univ. Park, Pa. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **29**, 9 (1957).
HILDEGARD PLUSKAL

Zur Messung der Ionenstärke wäßriger Elektrolytlösungen geht M. NAKANISHI[1] davon aus, daß das Verhältnis der Absorptionen von Bromphenolblau bei 435 mμ (oder bei 595 mμ) im Verlauf der Titration einer mit Salzsäure angesäuerten Elektrolytlösung mit elektrolytisch erzeugter Base linear mit der Strommenge abnimmt — 100%ige Stromausbeute und lineare Änderung der Konzentration der Wasserstoffionen vorausgesetzt —, und daß der Grad der Abnahme dieses Verhältnisses, also die Neigung der entsprechenden Geraden, eine lineare Funktion des Logarithmus der Ionenstärke ist, wenn letztere in den Grenzen 0,002–0,02 liegt. Diese Abhängigkeiten werden an Messungen in einer Coulometrierzelle mit Lichtfenstern an *NaCl-*, *KBr-*, Na_2SO_4- und $CaCl_2$-*Lösungen* und an verschiedenen Mischungen dieser Salze belegt, auch abgeleitet und diskutiert. Zusätze von Glucose (0,278 m) sind ohne Einfluß auf das Meßergebnis. Gemessene und berechnete Ionenstärke differieren um höchstens 10%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1988–1991 (1958). Ochanomizu Univ. Tokyo (Japan)
K. CRUSE

Die N,N′-Dibenzyl- und die N,N′-Diphenyl-Rubeanwasserstoffsäure haben J. XAVIER und P. RÂY[1] im Hinblick auf ihre Verwendung als *Farbreagentien für Metallionen* untersucht. Die Verff. berichten in Fortsetzung früherer Arbeiten[2], daß das *Dibenzyl*-Derivat die gleichen Metallkomplexe bildet wie der Rubeanwasserstoff selbst, daß aber die Löslichkeit der Metallkomplexe in organischen Lösungsmitteln geringer ist. Die spektrophotometrischen Methoden zur Bestimmung von *Kupfer*, *Nickel*, *Kobalt* und *Palladium* werden bei Verwendung des N,N′-Diphenyl-Rubean-Wasserstoffes verbessert bzw. die Empfindlichkeit der Nachweismethoden gestei-

gert. — Mit 0,01 n alkalischer Reagenslösung lassen sich noch nachweisen: 0,1 μg Cu oder Co, 0,2 μg Pd (in schwach saurer Lösung) bzw. 0,4 μg Ni. — *Arbeitsvorschriften für die spektralphotometrischen Bestimmungen. Kupfer.* Man versetzt die Probelösung, die weniger als 0,3 mg Cu enthalten soll, mit 5 ml Pyridin und 5 ml 1%iger ÄDTA-Lösung und verdünnt auf 20 ml. Dann gibt man 1 ml Reagenslösung aus gleichen Teilen 0,1%iger alkoholischer Dithiooxanilidlösung und 1 n Natronlauge zu, füllt auf 25 ml auf und photometriert bei 420 mμ gegen eine Blindprobe. — *Kobalt.* Zur neutralen Probelösung gibt man 5 ml Pyridin und 1 ml 1%ige Natriumacetatlösung, verfährt weiter wie bei Kupfer und photometriert nach 15—20 min bei 410 mμ. — *Nickel.* Zur neutralen Probelösung setzt man 5 ml Pyridin, 10 ml Wasser und 3 ml Reagenslösung, schüttelt 2—3 min, füllt mit Wasser auf 25 ml auf und photometriert nach 30 min bei 510 mμ (Bei Zusatz von 1 ml 1%iger Natriumacetatlösung wird die Färbung schneller entwickelt.) — *Palladium.* Man setzt zur Probelösung 5 ml Pyridin, 5 ml Wasser und 1—3 ml Reagenslösung, füllt auf 25 ml auf und photometriert bei 395 mμ. — *Ruthenium-Nachweis.* Zur Probelösung fügt man 2 ml einer Mischung aus 95%igem Äthylalkohol und 11 n Salzsäure (1:1), sowie 1 ml einer 0,01%igen Reagenslösung, erwärmt auf dem Wasserbad und kann noch 0,06 μg Ru an einer Gelbgrünfärbung erkennen.

[1] J. Indian chem. Soc. **35**, 725—732 (1958). Indian Assoc. Cult. Sci., Jadavpur, Calcutta (Indien). — [2] J. Indian chem. Soc. **35**, 633 (1958); vgl. diese Z. **169**, 368 (1959).

KLAUS BRODERSEN

4-(2-Pyridylazo)-resorcin (PAR) bildet nach den Untersuchungen von F. H. POLLARD, P. HANSON und W. J. GEARY[1] mit einer Reihe von Metallionen (Tabelle im Original) rot gefärbte Chelatverbindungen. Die besonders empfindlichen Reaktionen mit *Kobalt*, *Blei* und *Uran* werden eingehend auf ihre Eignung zur photometrischen Bestimmung dieser Metalle an reinen Standardlösungen überprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle

	Kobalt	Uran	Blei
Absorptionsmaximum	510 mμ	530 mμ	520 mμ
Molarextinktion	~ 55000	~ 38000	~ 35000
p_H-Wert	8,0	8,0	10,0
Untersuchter Konzentrationsbereich (μg/ml)	0—1,4	0—6,0	0—5,0

Das Absorptionsmaximum der wäßrigen Reagenslösung (40 μg/ml) liegt bei 410 mμ (Unicam SP 500). PAR ist danach das bei weitem empfindlichste Reagens auf Kobalt, das empfindlichste wasserlösliche Uranreagens und das erste wasserlösliche Bleireagens. Eine Vorschrift zur Herstellung des Azofarbstoffs ist mitgeteilt. Angaben über vorausgehende Trennungen der Metalle sowie über die Struktur und die Komplexkonstanten dieser Metallchelate sollen in einer späteren Veröffentlichung folgen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 26—31 (1959). Univ. Bristol (England).

E. BANKMANN

Tetraäthylenpentamin wird von CH. N. REILLEY und A. VAVOULIS[1] als *selektives Titrationsmittel für Metallionen bei potentiometrischer Endpunktsanzeige* unter Verwendung einer Hg-Elektrode empfohlen. Tetraäthylenpentamin [Tetren, $NH_2-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$] bildet sehr stabile

1:1-Komplexe mit Hg, Cu, Ni, Zn und Cd und reagiert nicht mit Alkalien, Erdalkalien, Al und seltenen Erden. Verff. untersuchten Komplexbildung, p_H-Wert und Hydrolyse und die günstigsten Titrationsbedingungen. Hg und Cu können bei niedrigem p_H-Wert in Gegenwart von Ni, Zn oder Cd bestimmt werden. In Verbindung mit AlO[4] können auch viele andere Metallionen zugegen sein. Für die potentiometrische Endpunktsanzeige dient eine Kalomelelektrode als Vergleichselektrode, die durch eine Schicht Agarose abgeschlossen ist, um Cl⁻-Diffusion zu vermeiden, und eine Hg-Indikatorelektrode in Form einer amalgamierten Au-Elektrode oder einer Hg-Elektrode vom J-Rohr-Typ. — *Arbeitsvorschrift.* Besonders saure Lösungen neutralisiert man vor der Titration mit 50%igem Natronlauge, um für die p_H-Einstellung mit einer in bezug auf die Metallionen 5fachen Pufferlösung auszukommen. Man kontrolliert den p_H-Wert während der Titration mit Hilfe einer Glaselektrode und stellt notfalls kurz vor dem Endpunkt nochmals ein. Zur Probenvorbereitung muß man in der Nähe des Äquivalenzpunktes etwas warten. Das Titrationsmittel soll durch Fällung als Sulfat gereinigt sein. Die erforderliche Metallionenmenge soll, wenn nicht anders angegeben, etwa 0,20 mMol bzw. bei Mischungen je Metallion 0,10 mMol betragen. Die Lösung wird jeweils auf 90 ml verdünnt, nach der Pufferzugabe mit 1 Tr. 10^{-4} m Hg^{II}-Tetrenlösung versetzt und dann mit 0,01 m Tetrenlösung titriert. — *Ca.* Zur p_H-Einstellung dient 1 ml Acetatpufferlösung (je 1 Mol Essigsäure und CH_3COONa l); notfalls wird p_H 5 mit Natronlauge nachgestellt. Bei Gegenwart von Ca, Mg, Al und La werden 2 ml Pufferlösung verwendet. — *Hg oder Zn.* Für Hg sind 1 ml, für Zn 5 ml 1 m Triäthanolaminpufferlösung (mit Perchlorsäure auf p_H 8 eingestellt) erforderlich. — *Bei Cd oder Ni* sind 2 ml NH_3-Pufferlösung (1 Mol NH_3 + 1 Mol NH_4NO_3 l), bei Gegenwart von Ca, Mg, Al und La 1 ml NH_3-Puffer und 1 g Na-Tartrat erforderlich. — *Ca und Cd oder Ca und Ni.* Nach Anwendung von 1 ml Acetatpufferlösung titriert man Ca, versetzt dann mit NH_3-Puffer (3 ml für Cd und 1,5 ml für Ni) und titriert diese. — *Cd und Zn bei Anwesenheit von Ca und Mg.* Man versetzt die je 0,05 mMol (0,10 mMol?) Ref. Ca und Zn enthaltende Lösung mit 1 ml Acetatpufferlösung, stellt notfalls p_H 5 nach, versetzt mit 1 Tr. Hg^{II}-Tetrenlösung und titriert Zn. Dann versetzt man mit 3 ml NH_3-Pufferlösung und titriert Zn. — *Cd bei Gegenwart von Mg.* Man leitet einige Minuten N_2 durch die mit 1 Tr. Hg^{II}-Tetrenlösung versetzte Lösung, um O_2 zu entfernen, versetzt mit 1,5 ml NH_3-Pufferlösung und titriert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 243—248, 1959. Univ. Chapel Hill, N.C. (USA).

Hildegard Pluskal

Einen neuen p_H-Indicator beschreiben M. Z. Barakat, S. K. Shehab und M. M. El-Shabi. Durch Kondensation von 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat entsteht eine o-Hydroxyazoverbindung, die in Wasser, Äthanol und Äthanol-Diäthyläther löslich ist. Der Indicator ist in sehr reinem Zustande dunkelrot und ist gegen Einwirkung von Licht und Luftsauerstoff beständig. Bei p_H-Werten unter 8,4 ergibt der Indicator eine rosenrote Färbung. Über p_H 9,2 schlägt der Indicator nach Violett um, während zwischen p_H 8,4—9,2 eine purpurviolette Färbung auftritt. Der Umschlag ist selbst in 0,001 n Lösungen noch sehr scharf. Die Bestimmung von Schwefelsäure in Gegenwart von Kupferionen gelingt nicht. Der Indicator reagiert auch mit verschiedenen Alkaloiden unter Bildung verschiedener Färbungen, die z. B. zur Unterscheidung von Brucin-Strychnin herangezogen werden können. — *Darstellung des Indicators:* 0,99 g (0,005 Mol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden in 100 ml heißem Äthanol gelöst. Unter mäßigem Schütteln werden 1,3 g (0,005 Mol) Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat in 25 ml heißem Wasser gelöst, zugesetzt.

Die Lösung wird 10 min gekocht. Nach 30 min wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert (Ausbeute: 1.7 g). 0,1 g des Indicators werden in 125 ml 96%igem Äthanol gelöst und mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt.

[1] Analyst **83**, 695–696 (1958). Univ. Cairo (Ägypten). H. ZIMMER

Einen Mischindicator zur visuellen Endpunktsanzeige bei der Wasserbestimmung mit K. Fischer-Lösung beschreibt J. MICHAELIS[1]. Außer der meist gebräuchlichen Dead stop-Anzeige ist die Endpunktserkennung ohne Indicator und mit Methylenblau vorgeschlagen worden. Beide Verfahren sind nicht genau. Ein aus 10 mg Chinalizarin, 15 mg Naphtholgrün, 20 mg Methylenblau und 100 mg Eisessig bestehender Mischindicator, gelöst in 20 ml wasserfreiem Methanol + Pyridin (1 + 1), zeigt einen Umschlag von Grün nach Braun. Hierzu sind etwa 2–3 Tr. Fischer-Lösung erforderlich. Da der Indicator einen Eigenverbrauch von 0,08 ml Fischer-Lösung je Tropfen hat, ist eine genaue Titerstellung erforderlich. Zur Anwendung gelangen 1–2 Tr. Indicator für 5 ml zu verbrauchender Fischer-Lösung.

[1] Pharmazie **13**, 740 (1958). Institut für Seuchenschutz, Berlin-Weißensee.
H. ZIMMER

Aufbau und Wirkungsweise eines automatischen lichtelektrischen Titrimeters werden von J. M. THOBURN, C. M. JANKOWSKI und M. S. REYNOLDS[1] beschrieben. Das Licht einer Glühlampe wird nach Durchgang durch ein Spektralfilter, einen Kondensor und eine verstellbare Blende (Irisblende) mit Hilfe der fokussierenden Wirkung der im Titriergefäß (Becherglas) enthaltenen Lösung auf eine Cadmiumsulfid-Photozelle geführt. Durch den Spannungsabfall über der Photozelle wird das Gitter einer 6SJ7-Pentode gesteuert, die in einer Wheatstone-Brücke liegt. Wechselnde Lichtintensitäten verschieben so die Gleichgewichtslage der Brücke; die Abweichung kann an einem Meßinstrument abgelesen werden. Ein Endkontakt mit wählbarer Lage am Meßinstrument bewirkt über ein Relais die Abschaltung der Reagenszufuhr, wenn die Durchlässigkeit der titrierten Probenlösung nach Überschreiten des Endpunktes einen bestimmten Wert erreicht. Das Reagens wird aus einer motorgetriebenen Bürette zugeführt und sein Volumen über ein mechanisch-elektrisch gekuppeltes Zählwerk gemessen. — Man titriert zunächst in das reine Lösungsmittel (das gegebenenfalls mit Indicator versetzt ist) bis zum vorgegebenen Durchlässigkeitsendwert, gibt dann die Probe hinzu und titriert wieder bis zum gleichen Durchlässigkeitswert. Auf diese Weise können mehrere Proben nacheinander titriert werden. Die dabei auftretenden Fehler infolge der Verdünnung durch die Proben und Maßlösung werden diskutiert und für einige Beispiele berechnet.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 124–128 (1959). Central Sci. Co., Chicago, Ill. (USA).
H. HARTKAMP

Ein Apparat, mit dem die Temperatur- und Luftdruckschwankungen durch die Änderungen einer Hg-Säule gemessen werden können, wird von C. J. VAN NIEUWENBURG[1] beschrieben. Er dient dazu, um Mikro- und Halbmikrowaagungen auf Normaldruck und Normaltemperatur umzurechnen, was mit Hilfe einer empirischen Skala in einfacher Weise durchgeführt werden kann.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 127–129 (1959). Techn. Univ. Delft (Niederlande). G. DENK

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Literatur. W. Hückel. *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie.* 2. Band. Achte Auflage. XX. 912 Seiten mit 82 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1957. Preis 24,— DM.

In der neuen Auflage[1] hat der Verf. sein großes Werk durch zahlreiche Umarbeitungen und Ergänzungen weiter vervollkommnet. Beträchtliche Erweiterungen haben insbesondere die Abschnitte über die Dipolmomente, die absolute Konfigurationsbestimmung durch Röntgenstrukturanalyse, die Mesomerie, die Hyperkonjugation, die Substitution am aromatischen Kern und andere erfahren. Die Literatur ist bis Ende 1955, zum Teil bis 1956 berücksichtigt. Die „Theoretischen Grundlagen der organischen Chemie" sind für jeden in der Forschung tätigen Organiker unentbehrlich.

[1] Besprechung früherer Auflagen vgl. diese Z. **143**, 313 (1954).

A. Kurtenacker

K. Schwabe. *Polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen.* Unter Mitarbeit von H. J. Bar, G. Dietz und R. Tümmler. X. 447 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1957. Preis 39,— DM.

In dem vorliegenden Werk sind in Form von Tabellen die Halbstufenpotentiale von fast 1700 organischen Verbindungen auf Grund der etwa bis Mitte 1955 erschienenen Veröffentlichungen zusammengestellt. Die Potentiale sind nach Möglichkeit auf die Normalkalomelelektrode bezogen worden. Die Tabellen enthalten außerdem die Konstitutionsformeln der Verbindungen, möglichst vollständige Angaben über die Versuchsbedingungen, die p_H-Werte, die Zahl der aufgenommenen Elektronen und die Literaturzitate. Wegen der weitgehenden Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale vom Medium und der vielfach unvollständigen Hinweise der Autoren auf die von ihnen eingehaltenen Untersuchungsbedingungen verzichtet der Verf. darauf, Betrachtungen über die Zusammenhänge zwischen Halbstufenpotential und Konstitution anzustellen. An Hand der Tabellen kann aber der Analytiker feststellen, welche Verbindungen sich polarographisch bestimmen lassen und inwieweit Möglichkeiten zur Nebeneinanderbestimmung zweier oder mehrerer Verbindungen bestehen. Die vollständige und sorgfältig überprüfte Übersicht über alle bisher vorliegenden Messungen wird von den auf dem Gebiet der Polarographie arbeitenden Chemikern dankbar begrüßt werden. A. Kurtenacker

Zur Mikrobestimmung von Wasserstoff in organischen Verbindungen benutzen F. Feigl und E. Jungreis[1] die Tatsache, daß sich beim Erhitzen von wasserstoffhaltigen organischen Substanzen in Gegenwart geschmolzenen Schwefels Schwefelwasserstoff abspaltet. Eine geringe Probemenge wird in einem Mikroreagensglas mit einigen cg reinem Schwefel vermischt, das Rohrchen mit einer Scheibe Bleiacetatpapier bedeckt und im Glycerinbad auf 220—250° C erhitzt. Bei Gegenwart von Wasserstoff bildet sich innerhalb 2 min ein brauner bis schwarzer Flecken aus. Je nach Art der Verbindung gelingt der Nachweis noch bei Substanzmengen von 0,05—0,5 μg.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 812—814. Lab. Prod. Min., Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien). H. Garschagen

Eine Methode zur Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stark flüchtigen organischen Flüssigkeiten beschreiben A. R. Panicker und N. G. Banerjee[1]. Die Probe wird in eine Wägecapiliare eingewogen und diese in die Bohrung des Gummistopfens gesteckt, der das Verbrennungsrohr verschließt.

In diese Bohrung mündet auch die Zuleitung für Stickstoff. Hierdurch ist es möglich, die Vergasung der Substanz durch die Geschwindigkeit des Stickstoffstroms zu steuern. Die Wägecapillare ist eine Capillare von 1 mm Innen- und 6 mm Außendurchmesser mit 3 Erweiterungen. Die erste Erweiterung ist zylindrisch (35 × 13 mm), darauf folgen 2 kugelförmige Ausbuchtungen mit einem Außendurchmesser von 9 mm. Die *Apparatur* besteht aus einem Strömungsmesser, einem Blasenzähler mit Schwefelsäure, einer leeren Waschflasche, je einem U-Rohr mit Carbosorb und Anhydron, einem Verbrennungsrohr und zwei Absorptionsvorlagen. Die Füllung des Verbrennungsrohres ist folgende: 1–2 Zoll oxydierte Kupferwolle, 16 Zoll Kupferoxyd, 1–2 Zoll oxydierte Kupferwolle, 5 Zoll Mennige, 1–2 Zoll Kupferwolle und 3 Zoll Silberwolle. Der Langbrenner ist aus 3 Einzelbrennern zusammengesetzt, von denen der erste auf 600° C, der zweite auf 800° C und der dritte auf 350° C erhitzt wird. Das Verbrennungsrohr ist mit einem Gummistopfen verschlossen. In diesem Stopfen befindet sich eine Bohrung für die Zufuhr des gereinigten Stickstoffs und eine Bohrung für die Sauerstoffzufuhr. — *Arbeitsweise.* Es wird der zweite und dritte Verbrennungsofen des Langbrenners angeheizt und Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Dann wägt man 0,2 g Probe in die Wägecapillare ein und schließt sie an der Innenseite des Gummistopfens an. Hierauf wird die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms auf 150 ml/min eingestellt. Der Stickstoffstrom wird so geregelt, daß die Probe allmählich verdampft. Nach etwa 30–35 min soll die Verbrennung beendet sein. Falls in der Wägecapillare ein Rückstand zu beobachten ist, leitet man durch die Capillare Sauerstoff und erhitzt 5 min mit dem ersten Brenner auf 500° C. Dann erhöht man das Tempo des Sauerstoffstroms auf 250 ml/min. Nach 5 min werden die Absorptionsgefäße abgenommen und gewogen. Die Fehler liegen für Kohlenstoff um 0,14% , für Wasserstoff bei 0,07% .

[1] Analyst **83**, 296–299 (1958). Central Fuel Res. Inst., Jealgora, Bihar (Indien).
G. Kainz

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in P- und S-haltigen Verbindungen beschicken I. Lysyj und J. E. Zarembo[1] das Verbrennungsrohr mit dem thermischen Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat (vgl. J. Korbl [2]). Bisher haben nämlich Phosphorverbindungen bei der Verbrennung Schwierigkeiten bereitet, da sich an der Wandung des Verbrennungsrohres ein Film von Phosphorpentoxyd und Kohlenstoff absetzt, der erst bei 900–1000° C verbrennt. Nunmehr destilliert die Probe in die Oxydationsschicht hinein und wird dort quantitativ oxydiert. — *Herstellung der Oxydationsschicht.* 92 g Kaliumpermanganat werden in 2 l kochendem Wasser gelöst und mit 102 g Silbernitrat versetzt. Das ausfallende Silberpermanganat wird abfiltriert, mit 1 l dest. Wasser gewaschen und bei 60 bis 70° C getrocknet. Zur Zersetzung des Produktes bringt man 1–2 g in ein Reagensgläschen und erhitzt vorsichtig mit einem Mikrobrenner. Bei 120° C zersetzt sich Silberpermanganat, wobei das Volumen auf das dreifache ansteigt. Schließlich wird das Produkt 1–2 Std auf 500° C erhitzt. — *Beschickung des Verbrennungsrohres* (vom Schnabel des Verbrennungsrohres aus): 4 cm lange Spirale aus 1,5 mm starkem Silberdraht, 1 cm Silberwolle, 5 mm Asbest, 6,5 cm lange Schicht von obigem Zersetzungsprodukt, 1 cm Silberwolle. — *Ausführung der Bestimmung.* 15–20 mg Probe werden im Sauerstoffstrom, dessen Geschwindigkeit 15 ml/min beträgt, verbrannt. Die Temperatur des Langofens soll 500–550° C sein. Zur vollständigen Verbrennung von P- und C-haltigen Rückständen wird der Teil beim Schiffchen mit einer Gebläseflamme erhitzt.

[1] Microchemie. J. **2**, 245–252 (1958). Food Machinery and Chemical Corp., Princeton (USA). — [2] Chem. Listy, **49**, 858, 862, 1532 (1955); vgl. diese Z. **157**, 35 (1957).
G. Kainz

Eine Verbrennungsapparatur, die es gestattet, Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Halogene in einem Arbeitsgang zu bestimmen wird von R. Fujimoto, Y. Utsui und S. Ose[1] beschrieben. Die Apparatur ist in Abb. 1 skizziert. Die Probe wird in Sauerstoffatmosphäre an einem Platinkontakt verbrannt; die Verbrennungsgase werden zunächst über sprödes Elektrolytsilber (Schwamm) geleitet.

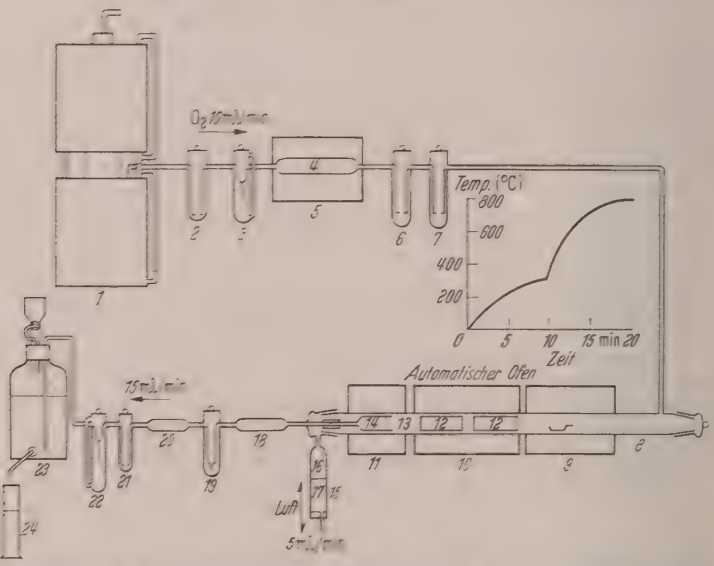


Abb. 1. Apparatur zur Elementaranalyse nach Fujimoto, Utsui u. Ose. *1* Sauerstofftank; *2* Sicherheitsventile; *3* Strömungsmesser; *4* Perlmasbest-Reaktion; *5* O_2-Reinigungsofen; *6* Natronasbest-Rohr; *7* Anhydron-Rohr; *8* Verbrennungsrohr; *9* automatischer Ofen; *10* feststehender Ofen; *11* feststehender Ofen; *12* Pt-Kontakte; *13* Schwefel-Halogen-Absorptionsröhrchen; *14* Silberwolle; *15* Isolierstein; *16* Asbestpfropf; *17* Natronasbest; *18* Wasser-Absorptionsröhrchen; *19* MnO_2-Rohr; *20* CO_2-Absorptionsröhrchen; *21* Saugeinrichtung; *22* Strömungsmesser; *23* Mariottesche Flasche; *24* Meßzylinder

Nach beendeter Verbrennung wird die Gewichtszunahme des Silbers ermittelt, sodann das gebildete Silbersulfat mit Wasser herausgespült und schließlich aus der dann noch bestehenden Gewichtsdifferenz zum Anfangsgewicht des Silbers der Halogengehalt berechnet. Nach Absorption des Halogens und des Schwefeltrioxyds werden die Verbrennungsgase durch ein Wasserabsorptionsröhrchen, danach durch eine Flasche mit Mangandioxyd zur Entfernung von Stickoxyden und schließlich durch ein Kohlendioxydabsorptionsröhrchen geleitet.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 722—725 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Dainippon Pharmac. Co., Ltd. (Japan). R. Fresenius

Über die Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen durch Verbrennung in einer geschlossenen Flasche berichten R. Belcher, A. M. G. Macdonald und T. S. West[1]. Die Probe wird auf einem Stückchen Filtrierpapier in der bei der Schwefel- und Halogenbestimmung[2] üblichen Weise in einem mit Sauerstoff gefüllten 250-ml-Kolben verbrannt und nach dem Lösen in einer geeigneten Absorptionsflüssigkeit nach bekannten, vorwiegend chelatometrischen Methoden

bestimmt. Verff. behandeln im einzelnen das Verhalten von *Zn*, *Cd*, *Mg*, *B*, *As*, *Pb*, *Bi*, *Ni* und *Ga*. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen dürfte die Methode weiter entwicklungsfähig sein. — *Arbeitsweise*. *Zn*, *Cd*, *Mg*. Das Material (5—10 mg) wird verbrannt und in 5 ml 1 n Salzsäure absorbiert. Nach 20—30 min neutralisiert man gerade mit Ammoniak, versetzt mit 10 ml 0,005 m ÄDTA-Lösung, 5 ml Pufferlösung (67,5 g Ammoniumchlorid und 570 ml konz. Ammoniak werden mit Wasser auf 1 l verdünnt) sowie 2 Tr. Indicatorlösung (0,5%ige äthanolische Lösung von Solochromschwarz 6 B) und titriert den Überschuß an ÄDTA mit 0,005 m Magnesiumchloridlösung zurück. *Stickstoffhaltige Proben* werden vor der Neutralisation mit Sulfaminsäure aufgekocht, *jodhaltige Proben* mit einem kleinen Überschuß an 1%iger Natriumhydrogensulfitlösung und anschließend mit 10%iger Formaldehydlösung in geringem Überschuß behandelt. Entsprechende Blindwerte sind anzusetzen. Die Beleganalysen zeigen eine Abweichung von max. 1% von den Sollwerten. — *B*. Die Probe wird in einem Natronglaskolben zersetzt, in 10 ml Wasser absorbiert und acidimetrisch unter Zusatz von Mannit titriert. Bei Borgehalten um 3% beträgt der Fehler 1%. — *As*, *Sb*. Wegen der Arsenverluste infolge Legierung mit dem Platindraht, die auch durch oxydierende Reagentien nicht vollständig unterdrückt wird, scheint die vorliegende Methode zur Arsen- und vermutlich auch zur Antimonbestimmung weniger geeignet. — *Andere Metalle*. Auch *Pb* und *Bi*, die in 3 ml konz. Salpetersäure absorbiert werden, geben den Legierungseffekt mit Platin und bedürfen noch weiterer Untersuchungen. Möglicherweise kann die Legierung vom Platindraht gelöst und das Metall nach Maskierung des Platins durch Cyanid titriert werden. — *Ni* und *Ga* bilden unlösliche Oxyde.

[1] Talanta (London) **1**, 408—410 (1958). Univ. Edgbaston, Birmingham, (England). — [2] Schöniger, W.: Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; **1956**, 869; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956); **154**, 158 (1957). H. Garschagen

Ein Verfahren zur Bestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen beschreiben L. E. Cohen und F. W. Czech[1]. Die Probe wird in einem mit Sauerstoff gefüllten Jodzahlkolben verbrannt und das gebildete Phosphat nach der Molybdänblaumethode bestimmt. — *Ausführung*. Etwa 15 mg der zu untersuchenden Probe, mit etwa 2 mg Phosphor, werden auf ein zweckmäßig geschnittenes Stück Filtrierpapier gebracht, das Papier wird gefaltet und mittels einer Haltevorrichtung aus Platindraht in einem mit Sauerstoff gefülltem Jodzahlkolben befestigt. Flüssige Proben werden in eine Gelatinekapsel eingewogen. Der Kolben wird mit 40 ml 1 n Schwefelsäure beschickt. Die Proben werden verbrannt und der geschlossene Kolben 2—3 min geschüttelt. Der Inhalt wird quantitativ in einen 500 ml-Meßkolben überführt und aufgefüllt. 10 ml davon werden mit 8 ml 8 n Schwefelsäure und 22 ml Wasser versetzt und 40 min gekocht. Nach dem Abkühlen wird auf 40 ml verdünnt und nach dem Zusatz von 8 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung sowie 50 ml Isobutanol-Benzolgemisch (1:1), wird die Lösung 20 sec kräftig geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und 25 ml davon werden mit 15 ml methanolischer Schwefelsäure (20 ml konz. Schwefelsäure mit Methanol auf 1 l verdünnt) und dann 1 ml täglich frisch bereiteter Zinnchloridlösung (0,2 g $SnCl_2 \cdot H_2O$ in 0,5 ml konz. Salzsäure + 100 ml 1 n Schwefelsäure) versetzt. Nach der Durchmischung wird mit methanolischer Schwefelsäure auf 50 ml aufgefüllt und nach 10 min wird bei 625 mμ die Absorption in 20 mm-Zellen bei einer Spaltbreite von 0,065 mm gegen einen Blindansatz gemessen. Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine Lösung von 0,1917 g KH_2PO_4 in 1 l Wasser. 50 ml davon werden auf 1000 ml verdünnt. Beleganalysen zeigen die Anwendbarkeit des Verfahrens.

[1] Chemist-Analyst **47**, 86—87 (1958). Food Machinery & Chem. Corp. Carteret, N.Y. (USA). H. Zimmer

Zur Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen schlagen F. Ehrenberger, S. Gorbach und W. Mann[1] vor, die Probe wie üblich über einem Kohlekontakt zu vercracken, das gebildete Kohlenmonoxyd mit Jodpentoxyd zu Kohlendioxyd zu oxydieren und dieses alkalimetrisch mit potentiometrischer Endpunktsanzeige zu bestimmen. Begleitstoffe, die die Titration stören würden, werden vorher durch Silberwolle, Ascarite, Phosphorpentoxyd und Magnesiumperchlorat absorbiert. Da zur p_H-Messung im Bereich von 11 weder die Chinhydronelektrode noch die Glaselektrode geeignet ist, wird zur Barytlauge Perhydrol zugesetzt. Die p_H-Änderung dieser Lösung läßt sich sodann im Wege einer Redoxmessung durchführen. Als Indicatorelektrode dient blankes Platin, als Bezugselektrode die gesätt. Kalomelelektrode. Das Redoxpotential von Barytlauge-Perhydrol beträgt bei p_H 11 +249 mV; da das Potential der gesätt. Kalomelelektrode −249 mV beträgt, so ist das Potential der Meßkette null. Im erwünschten p_H-Bereich wird somit derMeßkette praktisch kein Strom entnommen; man kann die Titration unmittelbar mit einem Galvanometer verfolgen. Bei Sauerstoffgehalten über 10% reicht eine mit Barytlauge beschickte Vorlage nicht aus; es müssen zwei hintereinander geschaltet werden. Weiterhin schlagen die Verff. vor, am Pyrolyserohr eine Ausspülgabel anzubringen. In dieser Gabel kann während einer Analyse bereits die folgende Probe mit Stickstoff gespült werden. Die Überführung der Probe in das

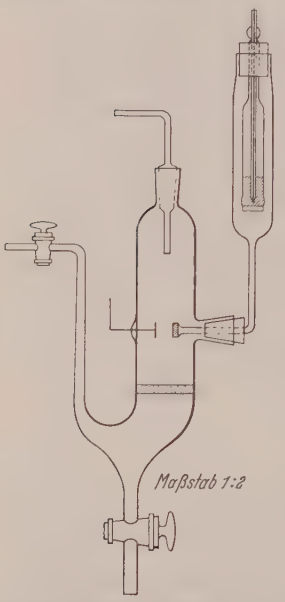


Abb. 1. Absorptionsvorlage nach Ehrenberger, Gorbach u. Mann

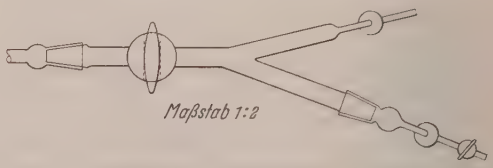


Abb. 2. Ausspülgabel nach Ehrenberger, Gorbach u. Mann

Pyrolyserohr erfolgt dann mit einem Magneten. — *Apparatur.* Diese besteht aus einer Reinigungsanlage (für Stickstoff) einem Pyrolyserohr, 2 Reinigungsröhrchen [Phosphor(V)-oxyd, Magnesiumperchlorat und Ascarite] einem Jodpentoxydröhrchen und einer bzw. zwei Absorptionsvorlagen (vgl. Abb. 1). Die Vorlage besitzt eine feinporige Glasfritte (G 3), durch die der CO_2-haltige Stickstoffstrom fein zerstäubt wird. Im Absorptionsraum ist eine Platinelektrode sowie der Stromschlüssel zur Kalomelelektrode angebracht. Am Kopf des Verbrennungsrohres befindet sich eine „Ausspülgabel" (Abb. 2). Die Verbindung der Gabel zum Pyrolyserohr wird durch einen „Schleusenhahn" mit 10,5 mm Bohrung hergestellt. — *Arbeitsweise.* Der Pyrolyseofen wird auf 1120—1140° C aufgeheizt. Die Vorlagen werden mit je 20 ml Absorptionslösung beschickt (10 g Bariumchlorid + 5 ml Äthanol + 0,5 ml Perhydrol in 1 l). Nach Anschluß der Vorlagen wird die Apparatur mit Stickstoff (4—6 Blasen/sec) ausgespült. Da das Galvanometer vorerst eine negative Spannung anzeigt, gibt man soviel gestellte Barytlauge (3,8 g Bariumchlorid + 1,06 g Natriumhydroxyd in 2000 ml ausgekochtem Wasser gelöst und unter Stickstoffatmosphäre in eine Bürette filtriert) hinzu, daß das Potential +1 mV

beträgt. Hierauf wird die in einem Platinschiffchen eingewogene Probe in ein Nickelschiffchen gestellt und in die Ausspülgabel eingebracht. Nachdem die Gabel mit Stickstoff ausgespült ist, schleust man die beiden ineinander gestellten Schiffchen mit einem Magneten in das Pyrolyserohr und beginnt mit der Crackung. Sobald sich der Zeiger des Galvanometers ändert, setzt man Titrierlösung zu. Nach 20 min tritt keine Potentialänderung mehr ein. Man stellt genau auf das Ausgangspotential ein und liest den Verbrauch an Barytlauge ab.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 778–788. Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt am Main. G. Kainz

Halogenbestimmungen in organischen Verbindungen führen O. E. Sundberg, H. C. Craig und J. S. Parsons[1] mit einer Apparatur zur automatischen *coulometrischen Titration* durch. Diese besteht aus Elektrolysenzellen-Anordnung, integrierendem Strom-Zeit-Zähler, einem Beckman-Automatic-Titrator Model K und einer Stromquelle (selenium rectifier bridge). Letzterer werden 250 Milliamp. (unstabilisiert) entnommen. Die Elektrizitätsmenge wird von dem Strom-Zeit-Integrator gemessen bzw. gezählt. In der Elektrolysenzelle werden Silberionen von einer 99,9%igen 3 mm-Silberdrahtanode geliefert. Das Potential der Lösung wird von der Beckman-Titratoranlage über ein Silber-Kalomel-Elektrodensystem kontrolliert. Eine 4%ige Agar-Agar-Brücke mit 0,1 n Natriumnitrat verbindet Kalomelelektrode und Salzlösung. Der „anticipator control"-Strom des Beckman-Titrators reguliert automatisch die Zugabe der Silberionen in der Nähe des Titrationsendpunktes bis zum exakten Äquivalenzpotential. — *Ausführung.* 0,05–0,25 g der zu untersuchenden Probe werden mit Saccharose und Natriumperoxyd vermischt in einer Parr-Bombe verbrannt. Der Bombeninhalt wird mit einer minimalen Wassermenge in einem 600 ml-Becherglas gelöst, mit 25 ml konz. Salpetersäure angesäuert und auf 150 ml mit Wasser verdünnt. Bei Anwesenheit von Chlorid werden 300 ml Alkoholmischung [5 Teile reines Methanol werden zu 100 Vol-Teilen Äthanol (190 proof) gegeben] zugesetzt, um die Löslichkeit des Silberchlorids zu vermindern. Bei Anwesenheit von Bromid und Jodid müssen 350 mg Hydrazinsulfat vor dem Ansäuern zugesetzt werden, um etwa entstandenes Bromat oder Jodat zu reduzieren. Nach 5 min Anwärmzeit und Nullpunktskontrolle, wird der Strom auf 250 Milliamp. und die p_H-mV-Skala auf das zuvor experimentell ermittelte Endpunktspotential des zu analysierenden Systems eingestellt. Dann richtet man den Anticipator auf 50 Schaltungen in Endpunktnähe ein, liest den Zählwert ab und notiert nach beendeter Titration den Zählerstand des Endpunktes. Vor der eigentlichen Analyse wird die Apparatur mit einer Testmischung kontrolliert. Dazu werden 20 g Natriumnitrat p.a. und 3 ml konz. Salpetersäure p.a. mit Wasser auf 100 ml gebracht. 140 ml dieser Lösung werden mit 10 ml 0,1 n Salzsäure und 300 ml Alkoholmischung versetzt und in den Anodenraum gegeben. Eine weitere Menge dieser Mischung wird aufgehoben zum späteren Zugeben in den Kathodenraum. Als Eichfaktor (mÄq./Zählereinheit) haben Verff. den Wert 0,02699 durch coulometrische Titration der Testlösung ermittelt. Die Dauer der automatischen Titration beträgt etwa 6 min/mÄq. Halogen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1842–1846 (1958). Amer. Cyanamid Co., Bound Brook, N. J. (USA). R. Fresenius

Die Bestimmung von Chlor und Brom durch Hochtemperatur-Verbrennung kann nach S. W. Nicksic und L. L. Farley[1] in ähnlicher Weise wie die Schwefelbestimmung in Petroleum[2] erfolgen. Die Probe wird im Porzellanschiffchen bei etwa 1370° C im Sauerstoffstrom verbrannt, die Verbrennungsgase in 5%iger Natriumhydrogensulfitlösung absorbiert und diese Lösung potentiometrisch mit Silbernitratlösung titriert. Besonders geeignet ist das Verfahren zur *Chloridbestimmung*

in anorganischen Katalysatoren. Beleganalysen von *organischen und anorganischen Chlor- und Bromverbindungen* stehen in guter Übereinstimmung mit der Theorie bzw. der zu Vergleichszwecken angewendeten Natriumdiphenylmethode.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1802—1804 (1958). Calif. Res. Corp., Richmond, Calif. (USA). — [2]ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants, Appendix II, Nov. 1956. H. Garschagen

2. Qualitative und quantitative Analyse

Ein Vergleich der Ergebnisse von 6 Methoden, die zur Bestimmung von Nitroguanidin dienen, wird von M. I. Fauth und H. Stalcup[1] angestellt. Es handelt sich um folgende Verfahren: *1. Die Nitrometermethode*, bei der die Probe mit Quecksilber und Schwefelsäure umgesetzt wird; das entstehende Stickoxyd wird gasvolumetrisch bestimmt. *2. Die Reduktion mit Titan(III)-chlorid*; hierbei wird die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert. *3. Die Transnitrierung mit Salicylsäure*, wobei Nitrosalicylsäure entsteht. *4. Die Methode nach* F. C. Bowman und W. W. Scott[2]; hierbei wird die Nitrogruppe von Nitroguanidin durch Schwefelsäure abgespalten und die entstehende Salpetersäure mit Eisen(II)-sulfat zu Distickstofftrioxyd reduziert. *5. Die Makro-Kjeldahl-Methode* und *6. die Mikro-Dumas-Methode.* Die Nitrometermethode gibt die größte Genauigkeit, doch sind die Resultate geringfügig zu tief. Die Transnitrierung ergibt schwach überhöhte Werte. Bei den vier erstgenannten Methoden wird nur die Nitrogruppe von Nitroguanidin erfaßt, die zwei letzten Methoden ergeben den Gesamtstickstoff. Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs eignet sich am besten die Dumas-Methode. — *Durchführung.* Die *Nitrometermethode* wird nach Scott[3] durchgeführt (jedoch werden 5 ml kalte 80%ige und anschließend 20 ml 94,5%ige Schwefelsäure benutzt, um die Probe in das Entwicklungsgefäß zu überführen), die *Dumas-Methode* nach J. B. Niederl und V. Niederl[4], die *Transnitrierung* nach H. Stalcup und R. W. Williams[5] (jedoch 1 Std Reaktionszeit). Die *Bestimmung nach* Kjeldahl erfolgt mit einigen Abänderungen in der Ausführungsweise nach Scott[6]: Hierzu werden 0,25—0,30 g Probe in einen 650 ml-Kjeldahl-Kolben eingewogen, mit 30 ml konz. Schwefelsäure und 1 g Salicylsäure versetzt und verschlossen 15 min stehen gelassen. Dann gibt man 10 g Kaliumsulfat, 5 g Natriumthiosulfat und 0,2 g Kupfersulfat hinzu und digeriert, bis sich alles gelöst hat. Man kühlt ab, verdünnt mit der 3fachen Menge Wasser und kühlt mehrere Stunden lang. Dann überschichtet man mit 150 ml 50%iger Natronlauge, schließt den Kolben an die Destillationsapparatur an, schüttelt um und destilliert 100 ml Destillat in eine Vorlage von 150 ml 0,1 n Schwefelsäure ab. Zur Rücktitration verwendet man 0,1 n Natronlauge. — Die *Reduktion mit Titan(III)-chlorid* wird nach R. F. Wegman und M. Roth[7] durchgeführt. Als Puffer wird Natriumacetatlösung verwendet, die mit 30%iger Natronlauge auf p_H 11,5 gebracht worden ist.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1670—1672 (1958). U.S. Naval Powder Factory, Indian Head, Md. (USA). — [2] Ind. Engng. Chem. **7**, 766 (1915); vgl. diese Z. **55**, 349 (1916). — [3] Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, N. H. Furman, edit., 5th edit., Van Nostrand, New York, 1939. S. 649—52. — [4] Micromethods of Quantitative Organic Analysis, 2nd edit., Wiley, New York 1942, S. 79—99. — [5] Analyt. Chemistry **27**, 543 (1955); vgl. diese Z. **151**, 147 (1956). — [6] Wie [3], S. 632 bis 633. — [7] Picatinny Arsenal Tech. Rept. **2428**, Juli 1957. G. Kainz

Zur Bestimmung von Monoäthanolamin neben Äthanolamincarbonat verwendet Y.-Ch. Chang[1] die potentiometrische Titration. Titriert man mit Salzsäure bis p_H 7, so wird das Amin in das Hydrochlorid übergeführt, das neutrale Amincarbonat in das saure Amincarbonat. Titriert man weiter bis p_H 4, so wird das saure

Amincarbonat zu Aminhydrochlorid und Kohlendioxyd zersetzt. Saure Komponenten, die schwächer sauer als Kohlensäure sind, wie z. B. Phenole, stören nicht. Hingegen stören stärker saure Verbindungen wie z. B. Schwefeldioxyd, Carbonylsulfid, Schwefelwasserstoff, Essigsäure u. a. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt 2%. — *Apparatur.* Es wird eine automatische Anordnung nach M. Katz und R. A. Glenn[2] (mit Schreibvorrichtung) verwendet. — *Arbeitsweise.* Zur Testung dienen 2 Stammlösungen. Zur Herstellung von Lösung 1 vermischt man 7 Teile Äthanolamin mit 3 Teilen Wasser. Für Lösung 2 entnimmt man einen Teil von Lösung 1 und leitet Kohlendioxyd bis zur Sättigung ein. Vor Gebrauch verdünnt man beide Lösungen auf das 50fache. Zur Titration gibt man 25,0 ml dieser Lösungen in das Titrationsgefäß und verdünnt mit soviel Wasser, daß die Elektroden gut eintauchen. Man titriert mit etwa 2 n Salzsäure, die mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,2 ml/min hinzugegeben wird. Der Papiervorschub des Recorders wird auf etwa 1,3 cm/min eingestellt. Zur Titration sind etwa 12 min erforderlich. Es wird der Reagensverbrauch bis p_H 7 und bis p_H 4 ermittelt. Statt dessen können auch die Distanzen, die der Recorder bis zu den genannten p_H-Werten zurücklegt, verwendet werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1095—1097 (1958). U.S. Dep. Interior, Morgantown, W.Va. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 1157 (1952); vgl. diese Z. **143**, 199 (1954).
G. Kainz

Zur Bestimmung von β-Chlorpropionsäure, die sich in einem Gemisch mit Propionsäure und α-Chlorpropionsäure befindet, benutzen J. G. Burtle, J. P. Ryan und Sr. M. James[1] die Isotopenverdünnungsmethode, nachdem vorläufige Versuche mit Ionenaustauschern bzw. mit Gaschromatographie zu keiner befriedigenden Abtrennung geführt haben. Die bei der Bestimmung benötigte aktive β-Chlorpropionsäure wird durch Umsetzung von $^{14}CN^-$ mit Äthylenoxyd gewonnen, wobei das entstehende Äthylencyanohydrin-1-^{14}C bei Behandlung mit Salzsäure β-Chorpropionsäure-1-^{14}C gibt (ausführliche Herstellungsvorschrift im Original). — *Bestimmung.* Der Gesamtgehalt an Propionsäure wird durch Titration mit Natronlauge (Indicator Bromthymolphthalein) ,der Gehalt an Chlorpropionsäuren durch Chlorbestimmung ermittelt. Zur Bestimmung von β-Chlorpropionsäure werden 25—50 g Probe in einen Destillationskolben eingewogen und mit einer gewogenen Menge von radioaktiver β-Chlorpropionsäure versetzt. Das auf diese Weise erhaltene Gemisch soll 25—75% der Aktivität des Originalstandards besitzen. Dann gibt man 500 mg Kupfer(I)-chlorid als Inhibitor der Polymerisation von etwa durch Pyrolyse entstandener Acrylsäure hinzu. Hierauf destilliert man Propionsäure und α-Chlorpropionsäure unter reduziertem Druck ab. Das β-Isomere bleibt im Rückstand zurück. Aus diesem Rückstand wird es im Vakuum bei 40° C heraussublimiert. Nach etwaiger weiterer Reinigung durch Sublimation, nach der n_D^{40} 1,4398 betragen soll, schmelzt man das Präparat, tropft es auf einen Teller und bestimmt die Aktivität bei unendlicher Schichtdicke. Die Berechnung erfolgt nach der Formel $b = a (Z - 1)$, wobei b die Menge an inaktiver β-Chlorpropionsäure, a die Menge an aktiver β-Chlorpropionsäure und Z das Verhältnis der spezifischen Aktivitäten der aktiven Säure zu der der isolierten Probe bedeuten.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1640—1643 (1958). Mining Manufact. Co., und College St. Catherine, St. Paul, Minn. (USA).
G. Kainz

Die IR-Spektren einiger β-Diketone werden von M. C. de Wilde-Delvaux und Ph. Teyssié[1] von 1800—1500 cm^{-1} gemessen und kritisch mit dem IR-Spektrum des Acetylacetons verglichen. Im einzelnen werden in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan und direkt untersucht: *Methacroylaceton* und das Polymerisat, *2-Heptyl-*, *2-Heptyl-4-methyl-*, *2-Pentyl-* und *4-Methylcyclohexan-1,3-dion.* Die Messungen des IR-Spektrums von Methacroylaceton bestätigen die Ergebnisse

beim Acetylaceton von R. Mecke und E. Funck[2], die den beiden *CO-Gruppen* zwei Banden bei 1705 und 1727 cm^{-1} zuschreiben. Die Verschiebung der einen CO-Bande von 1705 nach 1667 cm^{-1} wird der benachbarten konjugierten Doppelbindung zugeschrieben. Wie beim Acetylaceton ist auch hier das Keto-Enol-Gleichgewicht von Dipol des Lösungsmittels abhängig. Das Polymere des Methacrylacetons ergibt nur noch eine schwache Andeutung der beiden CO-Banden. Die Spektren der untersuchten vier Cyclohexan-dione sind untereinander im selben Lösungsmittel völlig identisch. Das Keto-Enol-Gleichgewicht ist hier nicht, wie bei den aliphatischen 3-Diketonen vom Dipol des Lösungsmittels, sondern von der Verdünnung abhängig. Das beweist eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung bei den Cyclohexan-dionen.

[1] Spectrochim. Acta London **12**, 289–293 (1958). Univ. Louvain (Löwen) (Belgien). – [2] Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 1124 (1956).
H. Specker

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Malonsäure gründet A. Jart[1] auf die bei Reaktion mit Essigsäureanhydrid entstehende gelbgrüne bis gelbbraune, stark fluorescierende Färbung[2], die bei 345 mμ ein zum Photometrieren geeignetes Absorptionsmaximum aufweist. – *Arbeitsweise.* In Pyrexröhrchen (Länge 12 cm, Außendurchmesser 2 cm) pipettiert man 5 ml Essigsäureanhydrid und stellt die Gefäße zur Hälfte in einen auf 110 ± 0,1° C einregulierten Thermostaten. Nach 20 min gibt man in die Reaktionsgefäße die in kleine Wägegläschen eingewogenen Proben (mit etwa 10 mg Malonsäure). Eine Blindprobe sowie eine Standardprobe bekannten Malonsäuregehaltes werden gleichzeitig mit angesetzt. Genau 60 min nach Zugabe der Einwaagen werden die Gefäße in Eiswasser gestellt, nach Abkühlen auf Zimmertemperatur mit Eisessig auf ein geeignetes Volumen (z. B. 100 ml) aufgefüllt und bei 345 mμ in einem Spektralphotometer gegen den Blindwert photometriert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Standardprobe. – 4 Beleganalysen zeigen bei Malonsäuregehalten von etwa 10 mg einen max. Fehler von ± 1%. Die Gegenwart von Oxal- und Bernsteinsäure stört nicht, während Citronensäure vorher abgetrennt werden muß.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **12**, 1437–1443 (1958). Danish Fat Res. Inst. Kopenhagen (Dänemark). – [2] Kleemann, S.: Ber. **19**, 2030 (1886); vgl. diese Z. **27**, 72 (1888).
H. Garschagen

Die Röntgen-Beugungsspektren von n-Alkylmalonsäuren wurden von B. D. Sharma und A. B. Biswas[1] studiert, um an Hand der erhaltenen Daten eine Identifizierung dieser Verbindungen zu ermöglichen. Die Herstellung der hierfür benötigten Testsubstanzen erfolgte durch Überführung des entsprechenden Alkohols in das Bromid und dessen Kondensation mit Natriummalonester. Nach Verseifung wurde die C-alkylierte Malonsäure erhalten. Die Beugungsspektren wurden mit dem Gerät General Electric XRD-3, das mit einem Geiger-Müller-Zähler und einem Recorder versehen war, aufgenommen. Als Antikathode wurde Kupfer verwendet. Das Potential zwischen den Elektroden betrug 35 KV, die Stromstärke 20 mA. Die Strahlung wurde durch eine Nickelfolie gefiltert und ergab im wesentlichen eine K_α-Strahlung von 1,54 Å. – Der Verf. vergleicht die Schmelzpunkte der *homologen n-Alkylmalonsäuren*, die ihrer *Amide* und *Anilide* sowie die der *homologen n-Fettsäuren* miteinander. Ebenso werden die aus den Beugungsspektren ermittelten Kettenlängen der angeführten Verbindungen verglichen. Die einzelnen Daten sind im Oirginal ersichtlich.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1356–1361 (1958). Nat. Chem. Lab., Poona 8 (Indien).
G. Kainz

Zur papierchromatographischen Trennung von ε-Caprolactam und ε-Aminocapronsäure untersucht K. Czerepko[1] eine Reihe von Lösungsmittelgemischen. Auf Whatman-Papier Nr. 1 (aufsteigend) schwankt der R_f-Wert der ε-Aminocapronsäure in weiten Grenzen, nämlich von 0,02 bei Butanol-Wasser (86 : 14) über 0,10 bei Butanol-Propanol-Wasser (10 : 10 : 5), 0,28 bei Butanol-Äthanol-Wasser (10 : 10 : 5), 0,38 bei Butanol-Methanol-Wasser (10 : 10 : 5) und 0,49 bei Butanol-Eisessig-Wasser (10 : 2 : 5) bis zu 0,85 bei Phenol-Wasser (8 : 2), wogegen Caprolactam in allen diesen Gemischen nur wenig veränderte R_f-Werte zwischen 0,83 und 0,89 besitzt. Hat man mit einem alkoholhaltigen Lösungsmittel chromatographiert, so macht man auf dem oberen Teil des Papiers das Caprolactam sichtbar mit einer Kaliumwismutjodidlösung nach F. Lüdy-Tenger[2] (0,7 g Wismutsubcarbonat + 1,5 ml konz. Salzsäure + 4,0 g Kaliumjodid + 10 ml Wasser + Methanol bis 100 ml + 0,1 g Natriumhypophosphit; nach 2—3 Std Lösung vom Niederschlag abtrennen), während auf dem unteren Teil des Papiers die ε-Aminocapronsäure durch Besprühen mit Ninhydrinlösung nach J. Barrollier[3] zum Vorschein kommt (75 mg Cadmiumchlorid + 6 ml Wasser + 0,3 ml Eisessig + 100 ml Aceton + 2 g Ninhydrin). — Mit Kaliumwismutjodidlösung gesättigtes Filtrierpapier kann als Indicatorpapier für Caprolactam dienen (Rotfärbung). — Die Salze des Caprolactams mit Arsensäure und Phosphorsäure besitzen viel kleinere R_f-Werte als das freie Caprolactam.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 638—645. Med. Akad. Białystok (Polen). — [2] Michrochim. Acta (Wien) **1956** 104; vgl. diese Z. **155** 72 (1957). — [3] Naturwissenschaften **42**, 416 (1955); vgl. diese Z. **152**, 440 (1956). F. Neumann

Die Bestimmung von Sorbit in Gegenwart von Kohlenhydraten nach der von L. H. Adcock[1] beschriebenen Methode wird von J. W. White jr.[2] kritisch überprüft. Verf. stellt durch Modellversuche fest, daß das Verfahren in der angegebenen Form bei Anwesenheit von nicht reduzierenden Zuckern (z. B. Saccharose) nicht anwendbar ist, weil diese durch Kochen mit Natriumcarbonat nebst anschließendem Ionenaustausch nur unvollständig entfernt und bei der nachfolgenden Perjodattitration des Sorbits miterfaßt werden. In solchen Fällen muß vor der Laugenbehandlung eine Hydrolyse vorgenommen werden. Anwesenheit von reduzierenden Kohlenhydraten beeinflußt die von Adcock angegebene Arbeitsweise nicht.

[1] Analyst **82**, 427 (1957); vgl. diese Z. **163**, 214 (1958). — [2] Analyst **83**, 649 – 651 (1958). U.S.Dep. Agric. Philadelphia, Pa. (USA). H. Garschagen

Trennung von Zuckerderivaten. Nach A. G. McInnes, D. H. Ball, F. P. Cooper und C. T. Bishop[1] lassen sich *die Methyläther von Monosacchariden gaschromatographisch* bei 170° C trennen. Als Säulen werden etwa 1,8 m lange (7 mm Durchmesser), mit 25% Apiezon-M-Hochvakuumfett auf Celite 545 als stationärer Phase gefüllte Glasrohre verwendet. [Vgl. auch die Trennung von Monosaccharid- und Disaccharidmethyläthern an Silicon-Hochvakuumfett Na-Capronat Sterchamol als stationärer Phase von E. Bayer u. K.-H. Reuther[2] (d. Ref.)]. Die Trenntemperatur beträgt 170 C, der Trägergasdurchfluß 130 ml He min. Relative, auf Chinolin als Standardsubstanz bezogene Retentionsvolumina: Tetramethyl-β-D-xylopyranosid 0,528; Tetramethyl-β-L-arabopyranosid 0,785; Pentamethyl-α-D-manno-pyranosid 1,468; Pentamethyl-α-D-glucopyranosid 1,594; Pentamethyl-α-D-galaktopyranosid 1,708. — Die Zucker werden unter den angegebenen Chromatographiebedingungen nicht verändert. Für die Zuckerchemie wird diese Analysenmethode wertvolle Hilfsdienste leisten können.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 556—557 (1958). Nat. Res. Council, Ottawa (Canada). - [2] Bayer, E.: Gaschromatographie, S. 82. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1959. E. Bayer

Gaschromatographische Trennung von m- und p-Xylol. D. H. Desty, A. Goldup und W. T. Swanton[1] untersuchen verschiedene stationäre Flüssigkeiten auf die Eignung zur Trennung von p- und m-Xylol. Die vollständige Trennung dieser beiden Substanzen glückt an einer Capillarsäule mit 7,8-Benzochinolin als stationärer Phase. Eine 12 m lange Kupfercapillare (0,25 mm Innendurchmesser) wird hierzu mit 12 mg 7,8-Benzochinolin innen überzogen. Chromatographiebedingungen: Temperatur 78,5° C; Durchfluß an Trägergas (Stickstoff) 0,7 ml/min, eingegebene Analysenprobe etwa 1 μg. Als Anzeigegerät wird ein Flammenionisations-Detektor angewandt. Im Vergleich zu der Trennfähigkeit von 7,8-Benzochinolin sind andere flüssige Phasen weit weniger wirksam. So beträgt der Trennfaktor (Verhältnis der Retentionsvolumina m-Xylol/p-Xylol) bei 78,5° für 7,8-Benzochinolin 1,080, für p-Phenyldiphenylmethan 1,046, für Tritolylphosphat 1,026 und für Squalan 1,025 und bei 110,8° C für 7,8-Benzochinolin 1,053, für Phenantren 1,053 und für p-Phenyldiphenylmethan 1,040. Die ähnliche Trennwirkung von Phenantren und 7,8-Benzochinolin zeigt an, daß hier vorwiegend der räumliche Bau für den Mechanismus maßgebend ist und weniger die Gegenwart des Heteroatoms.

[1] Nature (London) **183**, 107—108 (1959). British Petroleum Co., Ltd., Sunbury-on-Thames (England). E. Bayer

Ein Verfahren zur Bestimmung von Schwefelsäure und organischen Sulfonsäuren nebeneinander durch potentiometrische Titration in nichtwäßrigen Lösungsmitteln wird von E. A. Gribova und E. S. Levin[1] beschrieben. Die Untersuchungen beziehen sich auf die *Mono- und Disulfonsäure von Anthrachinon* sowie auf die *Naphthalin- und Benzolmonosulfonsäure*. Als Lösungsmittel dienen Acetonitril und Aceton, die mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert worden sind. Titriert wird mit Morpholin und Diphenylguanidinlösung. Diphenylguanidin wird in Äthanol, das 10—15% Glycerin zur Verhütung der Kristallisation enthält, gelöst und aus einer geschlossenen Bürette titriert, um ein Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern. Der Titer der Lösung wird gegen wäßrige Salzsäure eingestellt. Alle Titrationen erfolgen potentiometrisch mit einer Glaselektrode gegen eine gesätt. Kalomelelektrode. Die Titrationskurve der Schwefelsäure zeigt zwei Stufen, die zweite Stufe tritt in Gegenwart von Äthanol stärker hervor. Die Sulfonsäuren werden gleichzeitig mit der Neutralisation der Schwefelsäure zu Hydrogensulfat titriert, der erste Äquivalenzpunkt entspricht der Summe von Sulfonsäure und der ersten Stufe der Schwefelsäure. Der zweite Inflexionspunkt auf der Titrationskurve entspricht der Neutralisation von Hydrogensulfat zu Sulfat. Der Fehler der Methode übersteigt nicht 2%. Bei Gegenwart von 5—7% Wasser wird die Bestimmung schon unmöglich.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1356—1358 (1958) [Russisch]. Vorošilov-Inst. organ. Halbprodukte u. Farbstoffe. K. Hertzog

Phenole. T. Itai und S. Kamiya[1] beschreiben als *Tüpfelreaktion auf Phenole* eine neue Indophenolmethode. Das als Reagens verwendete p-Aminophenol wird durch Hydrolyse von Acetylphenetidin mit Bromwasserstoffsäure hergestellt. Beim Zusammengeben von 1 Tropfen Probelösung bzw. einer kleinen Menge der festen Substanz mit 1 Tropfen 2%iger Natronlauge und 0,5 ml p-Aminophenolreagens entstehen je nach Art des Phenols blaue, grüne oder rote Färbungen.

[1] Jap. Analyst **7**, 616—618 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nat. Hyg. Lab., Tokyo (Japan). H. Garschagen

Zur Entwicklung von Papierchromatogrammen von einer großen Anzahl von Phenolverbindungen benutzen C. B. Coulson und W. C. Evans[1] einerseits Benzol-Eisessig (20 : 5), mit Wasser gesättigt, andererseits n-Butanol-Äthanol-Boratpuffer

(9,54 g Natriumtetraborat l). (1 : 1 : 1). Für das zweite Lösungsmittel ist das Papier mit Boratpuffer vorbehandelt worden. Als *Sprühmittel* wird vorzugsweise *Diazo-p-nitranilin* verwendet. Sowohl die R_f-Werte als auch die entstandenen Färbungen sind in umfangreichen Tabellen aufgeführt. — Außerdem sind *elektrophoretische Untersuchungen* in Boratpufferlösung durchgeführt worden. Die Färbungen mit Diazo-p-nitranilin und die Wanderungszahlen sind ebenfalls für eine große Anzahl von *Phenolverbindungen*, *Zuckern* und *Glykosiden* angegeben.

[1] J. Chromtogr. (Amsterdam) **1**, 374–379 (1958). Univ. College North Wales, Bangor (England). B. Rossmann

S. H. Langer, P. Pantages und I. Wender[1] beschreiben die gaschromatographische Trennung der Phenole — *Phenol, Kresole, Äthylphenole, Dimethylphenole, 2,4,6-Trimethylphenol* und *Guajacol — als Trimethylsilyläther* mit Hilfe der stationären Phasen D. C. Silicon 550 und Di-n-butyltetrachlorophthalat. Für eine Arbeitstemperatur von 125° C werden die auf Phenol bezogenen relativen Retentionsvolumina mitgeteilt. Das korrigierte Retentionsvolumen des Phenols je Gramm stationäre Phase beträgt 330 ml/g bzw. 477 ml/g. Es gelingt eine teilweise Auftrennung der m- und p-Isomeren des Kresols. Die Verätherung wird durch direkte Reaktion mit Hexamethyldisilazan[2] vorgenommen. Trimethylchlorsilan ist ebenfalls verwendbar. Der Umsatz bei der Verätherung ist am 2.4.6-Trimethylphenol massenspektroskopisch kontrolliert worden. In einer Mischung, die 10% Trimethylphenol enthält, werden nach der Reaktion (16 Std ohne Katalysator am Rückflußkühler gekocht) weniger als 0,2% gefunden.

[1] Chem. and Ind. **1958**, 1664–1665. Central Exp. Stat., US. Bureau Mines, Pittsburgh, Pa. (USA). — [2] Langer, S. H., R. A. Friedel, I. Wender u. A. G. Sharkey: Analyt. Chemistry **30**, 1353 (1958); vgl. diese Z. **167**, 447 (1959).
D. Jentzsch

Mischungen von primären und sekundären aromatischen Aminen können nach K. B. Whetsel, W. E. Roberson und M. W. Krell[1] im nahen Infrarot mit guter Genauigkeit quantitativ bestimmt werden. Primäre aromatische Amine haben zwei intensive Absorptionsbanden bei 1,975 und 1,500 μ (Kombinations- bzw. Oberschwingungen); die erste Bande wird von sekundären aromatischen Aminen kaum beeinflußt, die Extinktion der Bande bei $\sim 1{,}5\ \mu$ ist für Anilin etwa doppelt so groß wie für N-Äthylanilin. Zur Durchführung der *Bestimmung von Anilin und N-Äthylanilin* werden 0,5 g der Probe in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und die Absorption in 10 cm Corex-Küvetten gegen reines Lösungsmittel von 1,4 bis 2,1 μ gemessen. Man bestimmt die Extinktion bei 1,972 μ durch Subtraktion des Untergrundes bei 1,915 μ und bei 1,493 μ nach Abzug des Untergrundes bei 1,575 μ. Für die Berechnung des Anilingehaltes ergibt sich nach vorhergehender Aufstellung von Eichreihen die Beziehung: $\%$ Anilin $= 60{,}25\ A_{1{,}972\,\mu} - 3{,}7\ A_{1{,}493\,\mu}$ für N-Äthylanilin: $\%$ N-Äthylanilin $= 207\ A_{1{,}493\,\mu} - 155{,}3\ A_{1{,}972\,\mu}$. Bei Proben mit weniger als 10% Anilin wägt man 2,5 g der Probe ein, verfährt weiter wie oben und bestimmt für die Berechnung des Anilingehaltes nur die Extinktion bei 1,972 μ nach Abzug des Untergrundes bei 1,915 μ. $\%$ Anilin $= 12{,}5\ A_{1{,}972\,\mu} - 2{,}06$. Bei Gehalten von 2 und 5% Anilin beträgt die Standardabweichung $\pm 0{,}08$ bzw. $\pm 0{,}10\%$. Aliphatische und tertiäre aromatische Amine stören die Bestimmung nicht. Die Messungen sind durchgeführt worden mit dem Cary-Spektralphotometer Modell 14 MS.

In Fortsetzung dieser analytischen Arbeit untersuchen die Verff.[2] die Absorptionsspektren von 39 ringsubstituierten Anilinderivaten von 1,0–2 μ. Die Spektren sind in einer umfangreichen Tabelle mit Angabe der Maxima und der

molaren Extinktionskoeffizienten zusammengestellt. Diese Arbeit enthält keine Analysenangabe, aber eine sehr eingehende Diskussion über die Beeinflussung von Kombinations- und Oberschwingungen bei substituierten aromatischen Aminen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1594—1597 (1958). Eastman Kodak Co., Kingsport, Tenn. (USA). — [2] Whetsel, K. B., W. E. Roberson u. M. W. Krell: Analyt. Chemistry **30**, 1598—1604 (1958). H. Specker

Benzimidazole lassen sich nach C. Hennart und E. Merlin[1] vorzüglich in wasserfreier Propionsäure mit Perchlorsäure titrieren, wenn Methanilgelb als Indicator verwendet wird. Der Farbumschlag nach Purpur ist äußerst scharf und fällt mit dem Wendepunkt der potentiometrischen Kurve zusammen. Die 0,1 n Perchlorsäurelösung wird aus 1 l wasserfreier Propionsäure, 35 g 95%igem Propionsäureanhydrid und 10 ml Perchlorsäure (D 1,690) hergestellt. Methanilgelb wird als 0,2%ige Lösung in Propionsäure mit 50% Dioxan verwendet. Geprüft wird die Reinheit von *Benzimidazol*, von *5-* und *2-Methylbenzimidazol*, von *2,5-Dimethyl-*, von *2-Äthyl-* und von *5-Methyl-2-äthyl-benzimidazol*. Bei je drei Titrationen beträgt der Unterschied der Ergebnisse höchstens 0,3%.

[1] Chim. analytique **40**, 264—265 (1958). Orgasynthèse, Vitry/Seine (Frankreich). K. Cruse

---

IV. Spezielle analytische Methoden

4. Analyse von biologischem Material

Die Bestimmung des freien Cholesterins (FC) und Ester-Cholesterins (EC) nach Trennung durch Papierchromatographie wurde von A. Holasek, H. Lieb und I. Schaar[1] für die Routineanalyse im klinischen Laboratorium ausgearbeitet. — *Arbeitsweise.* Man fällt 1 ml Serum in 25 ml Aceton-Äthanol (1:1), filtriert, wäscht mehrmals (mit insgesamt etwa 15 ml Aceton-Äthanol) aus und dampft den Extrakt im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wird in 1 ml Toluol gelöst. Davon trägt man 0,2 ml über die ganze Breite eines Chromatographiestreifens (Schl. & Sch. Nr. 2043b, 10 cm breit) auf, der mit flüssigem Paraffin getränkt ist. Zum Imprägnieren badet man vorher das Papier in einer Lösung von 100 ml Paraffinum liquidum in 900 ml Petroläther und läßt diesen an der Luft verdampfen. Der mit dem Plasmaextrakt beladene Streifen wird absteigend in Isopropanol-Methanol-Wasser (45:25:30) entwickelt (15—20 Std). Das EC bleibt dabei am Start, das FC wandert mit einem R_f-Wert von 0,35—0,40 aus. Zur Bestimmung der beiden Komponenten wird am Start ein 2 cm breiter Streifen (EC) und anschließend ein 7 cm breiter Streifen (FC) ausgeschnitten. Man eluiert diese in Reagensgläsern einige Male mit Benzol, dampft die vereinigten Benzole zur Trockne, löst in 3 ml trocknem Chloroform (über Aluminiumoxyd oder geglühtem Natriumsulfat im Dunkeln aufbewahrt) und setzt 0,6 ml Essigsäureanhydrid sowie 0,6 ml eines Gemisches aus Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (9:1) zu. Man schüttelt um, bewahrt 15 min im Dunkeln bei 37° C auf und mißt dann die Extinktion E bei 610 mμ. Bei 1 cm-Küvetten gilt: $(E - 0{,}02) \cdot 410$ = Milligramm-Prozente FC; $E \cdot 380$ = Milligramm-Prozente EC.

[1] Klin. Wschr. **36**, 942—944 (1958). Univ. Graz (Österreich). H. Pelzer

Steroide. *17-Ketosteroidbestimmungen im Harn.* H. Zimmermann, W. Staib und H. Pelzer[1] bringen einen Beitrag zur säulenchromatographischen Fraktionierung der Harn-17-Ketosteroide (Harn-17-KS) nach S. G. Johnsen[2]. Da die von Johnsen angegebene „Restfraktion" (Differenz Gesamt-17-KS minus der Summe

der aus der Aluminiumoxydsäule mit 0,13%igem Äthanol in Benzol eluierten 17-KS) nicht als die Summe der diagnostisch wichtigen 11-oxygenierten 17-KS anzusehen ist, wird sie nun näher charakterisiert. Durch zusätzliche Elution der sonst genau nach JOHNSEN behandelten Säule mit 0.4 oder 0.5% Äthanol in Benzol erhält man die 11-oxygenierten 17-KS als Gesamtfraktion (0,5% Äthanol) oder aufgeteilt in *11-Ketoäthiocholanolon*, *11-Ketoandrosteron* und *11-Hydroxyäthiocholanolon + 11-Hydroxyandrosteron*. Die Summe dieser vier Steroide ist in der Regel (70 Versuche) bedeutend kleiner als die aus demselben Versuch ermittelte Restfraktion. Der nach Säurehydrolyse und kontinuierlicher Benzolextraktion erhaltene Extrakt läßt sich somit nach der etwas erweiterten Johnsen-Methode in folgende, papierchromatographisch identifizierte 17-KS auftrennen: Vorfraktion (Artefakte der Säurehydrolyse), *Dehydroisoandrosteron*, *Androsteron* *Äthiocholanolon* und *11-oxygenierte 17-KS*[3].

[1] Klin. Wschr. **36**, 982—984 (1958). Med. Akad., Düsseldorf. — [2] Acta endocrinol. **21**, 127 (1956). — [3] Frühere Mitt.: STAIB, W., u. W. SCHILD: Klin. Wschr. **1958**, 600; vgl. diese Z. **167**, 306 (1959). H. PELZER

Über die Bedeutung und Bestimmung des Cholesterins und der 17-Ketosteroide im klinischen Laboratorium referierte H. WELLER[1] auf dem VI. Berliner Fortbildungskursus für med.-technische Assistentinnen. Nach einem kurzen Überblick über die Physiologie und Pathologie des Cholesterins wurden seine heute bekannten Bestimmungsmethoden aufgezählt: A. Direkte Methoden, B. Fällung mit Digitonin, C. Fällung mit Pyridinsulfonsäure, D. die hämolytische Methode von SCHMIDT-THOMÉ und E. die Chromatographie. Von den colorimetrischen Bestimmungen fanden die nach LIEBERMANN-BURCHARD (Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure), die nach TSCHUGAEFF (Zinkchlorid in Eisessig-Acetylchlorid), die nach LIEFSCHÜTZ (Eisenchlorid in Eisessig) und die Anthronmethode Erwähnung. — Das für klinische Reihenuntersuchungen gut geeignete Verfahren von SCHÖNHEIMER und SPERRY wurde näher beschrieben. Auf 17-Ketosteroide wurde nicht eingegangen, auch enthält die Arbeit keine Literaturangaben.

[1] Röntgen- u. Lab.-Prax. **11**, L 145—L 154 (1958). H. PELZER

Eine Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse von neutralen 17-Ketosteroiden aus Urin beschreiben E. E. BAULIEU, S. H. WEINMANN und M. F. JAYLE[1]. Die freien und gebundenen 17-Ketosteroide werden mit einem 3 : 1 (v/v)-Gemisch von Äther-Äthanol nach R. W. H. EDWARDS, A. E. KELLIE und A. P. WADE[2] aus frischem Urin extrahiert. Die Sulfate bzw. Glucuronide der 17-Ketosteroide werden mit 10% Trichloressigsäure in Dioxan (nach S. L. COHEN und I. B. ONESON[3]) bzw. mit β-Glucuronidase aus dem Saft von Helix pomatia quantitativ hydrolysiert. Mittels Girards-Reagens werden die Ketosteroide von Nicht-Ketosteroiden, durch Chromatographie an Florisilsäulen die 17-Ketosteroide von solchen größerer Polarität und durch Fällung mit Digitonin die 3 β-Hydroxysteroide von 3 α-Hydroxysteroiden abgetrennt. Zur Identifizierung und Messung wird bei Zimmertemperatur an Whatman Nr. 1-Papier chromatographiert; man entwickelt durch Eintauchen des Papiers in 10%ige Kaliumcarbonatlösung und nach dem Trocknen zwischen Filterpapier durch Eintauchen in eine 2%ige, frische äthanolische Lösung von m-Dinitrobenzol und Trocknen bei 30° C. Mit einem maximalen Fehler von $\pm$ 20% können quantitative Messungen durch Vergleich der Farbflecke mit denen von Chromatogrammen mit bekannten Substanzmengen (etwa 1 μg) durchgeführt werden.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **39**, 1371—1394 (1957). Lab. Chim. biol. Fac. Med. Paris (Frankreich). — [2] Mem. Soc. Endocrinol **2**, 53 (1953). — [3] J. biol. Chemistry **204**, 245 (1953). R. FRESENIUS

Die Verwendung von Triäthylenglykol (TG) als stationäre Phase bei der papierchromatographischen Trennung der 17-Ketosteroide (17-KS) hat nach L. Stárka und J. Živný[1] den Vorteil, daß sich einige weniger polare 17-KS sehr gut auftrennen. Ferner wird nach der Entwicklung dieser Chromatogramme eine bemerkenswerte Sensibilitätssteigerung bei der Identifizierung der 17-KS mit Hilfe von Dinitrobenzol (DNB) beobachtet. Bei Imprägnierung mit 30%iger Triäthylenglykollösung (TG) kann noch 0,1 μg Dehydroepiandrosteron (DHA) zufriedenstellend nachgewiesen werden. Die R_f-Werte im System Petroläther/TG sind folgende: *Äthiocholan-3α-ol-11,17-dion* 0,04; *5-Androsten-3β-ol-17-on* (DHA) 0,22; *Androstan-3β-ol-17-on* 0,31; *Äthiocholan-3α-ol-17-on* 0,32; *Androsteron* 0,44; *3,5-Cycloandrostan-6β-ol-17-on* 0,63; *5-Androsten-3β-chloro-17-on* 0,95; *Cortisonacetat* 0,01; *Oestron* 0,03; *Adrenosteron* 0,11; *Testosteron* 0,12; *Methyltestosteron* 0,26; *Desoxycorticosteronacetat* 0,55; *Progesteron* 0,82; *Pregnan-3,20-dion* 0,90; *Testosteronpropionat* 0,93; *Cholesten-3-on* 0,97; *Koprostan-3-on* 0,98. — *Arbeitsweise.* Das Whatman-Papier Nr. 1 wird vor dem Auftragen (Im Original *nach* dem Auftragen) der Probe der 17-KS oder des Harnextraktes mit einer 30%igen TG-Lösung in Methanol imprägniert, zwischen Filterpapier gepreßt und nach 20 min in eine mit Dämpfen der mobilen Phase gesättigte Kammer gebracht. Es wird dann 2—3 Std mit Petroläther absteigend entwickelt (Lösungsmittelfront 30 bis 35 cm). Zur Lokalisation der 17-KS zieht man den getrockneten Streifen durch eine frisch bereitete Mischung von 2%iger DNB-Lösung in Äthanol und 15%iger Kaliumhydroxydlösung in Methanol und erhitzt schließlich (kurze Zeit) auf 80 bis 90°C.

[1] Naturwissenschaften **45**, 570—571 (1958). Forschg. Inst. Endokrinol., Prag (ČSR). H. Pelzer

Untersuchungen über Steroidhormone in menschlichem Serum. Über die *chromatographische Trennung von 17-Ketosteroiden und Corticoiden* im menschlichen Serum berichtete M. I. Dubovy[1]. Petroläther (PE)- und Essigester (EE)-Extrakte vom Hautfett menschlichen Kopfhaares wurden an Aluminiumoxyd (Al_2O_3)- bzw. Kieselgel (KG)- Säulen vorgetrennt und die dort erhaltenen Fraktionen noch nach Bush auf aluminiumhydroxyd-getränktem Papier chromatographiert. Der PE ergab an der Al_2O_3-Säule 6 zimmermannpositive Fraktionen, der EE an der KG-Säule 4 phosphormolybdänsäure-positive Fraktionen. Nur die erste dieser 4 gab mit Phenylhydrazin eine Farbe auf 17-Hydroxysteroide. Eine Reihe weiterer 17-Ketosteroid- und Corticoidfraktionen wurden bei der anschließenden Papierchromatographie erhalten. Auch ein Ätherextrakt aus Harn wurde auf diese Weise oder mit Hilfe der Zaffaroni-Chromatographie aufgetrennt. Einige der genannten Fraktionen hatten ein UV-Maximum zwischen 235 und 280 mμ.

[1] Ukrain. biochim. Ž. **30**, 701—703 (1958) [Ukrainisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Med. Inst. Lvovskogo (UdSSR). H. Pelzer

Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Corticosteron oder Hydrocortison in Plasma beschreiben R. H. Silber, R. D. Busch und R. Oslapas[1]. Es beruht auf der Fluorescenz dieser beiden Corticoide in 30 n Schwefelsäure. Wegen der geringen Spezifität für die genannten Steroide eignet es sich weniger für ihre absolute Bestimmung, als vielmehr für relative *Funktionsprüfungen von Nebennieren.* Zu diesem Zweck hat sich das Verfahren wegen seiner äußerst einfachen Durchführung im Labor der Verff. bei Versuchen am *Menschen*, an *Ratten, Meerschweinchen* und *Rhesusaffen* gut bewährt. Es ist ungeeignet bei Kaninchen-, Katzen- und Hundeserum. — *Arbeitsweise* bei menschlichem Plasma vor und nach Injektion von adrenocorticotropem Hormon (ACTH). Vor und 2 Std nach i.m. -Injektion von 40 E ACTH wurden jeweils 0,5 ml Plasma mit Petroläther gewaschen und auf 2,5 ml mit Wasser verdünnt. Dann extrahierte man mit 13 ml Methylenchlorid

und wusch den Extrakt mit 1 ml 0,1 n Natronlauge. 10 ml des so gereinigten Extraktes wurden mit 1 ml 30 n Schwefelsäure geschüttelt. Nach der Trennung der beiden Phasen saugte man die obere Schicht ab. 30—90 min später wurde die Fluorescenz mit einem 470 mμ-Primär- und einem 530 mμ-Sekundärfilter gemessen. Bei 16 Patienten erhielt man auf diese Weise im Durchschnitt 23 μg Corticosteronäquivalente/100 ml vor und 59 μg Corticosteronäquivalente/100 ml Serum nach der ACTH-Injektion. — Die Bestimmung bei Tierseren wird auf ähnliche Weise durchgeführt. — Da Corticosteron im Fluorimeter 3mal höhere Ausschläge gibt als Hydrocortison, kann man die Konzentration an Corticosteron durch eine Parallelbestimmung von Hydrocortison mit Hilfe von Phenylhydrazin-Schwefelsäure (PS) nach R. H. Silber und R. D. Busch[2] erfassen. Man subtrahiert den Hydrocortisonwert von der Gesamtbestimmung und dividiert den Rest durch 3. Man beachte dabei aber, daß signifikante Mengen an Tetrahydrocortison, Tetrahydrohydrocortison, Cortison und andere ähnliche Verbindungen erheblich stören können.

[1] Clin. Chemistry **4**, 278—285 (1958). Merck Inst. Therapeut. Res., Rahway, N.J. (USA). — [2] J. Clin. Endocrinol. Metabol. **16**, 1333 (1956). H. Pelzer

Zur Bestimmung von Corticosteron (I) und 17-Hydroxycorticosteron (II) im menschlichen Plasma extrahieren J. McLaughlin jr., T. J. Kaniecki und I. Gray[1] mit Chloroform-Äthanol, chromatographieren den eingedampften Extrakt unter genau standardisierten Bedingungen an einer Silicagelsäule und messen die Steroidkonzentrationen im Eluat mit Hilfe der Schwefelsäure-Fluorescenz. Die Chromatographie vor der Fluorescenzmessung wird unbedingt empfohlen, da damit das Cholesterin entfernt wird. Dieses gibt zwar bei gleicher Menge nur etwa 1/300 der Fluorescenz von I und II, stört aber erheblich infolge seiner relativ hohen Konzentration im Plasma (etwa das 20000fache von I und II). Die Spezifität des Verfahrens für I bzw. II ist gut, die Ausbeuten in Zusatzversuchen (4 μg I und 4 μg II zu 5 ml Plasma) betragen 90—95%. Bei vorheriger Behandlung des Patienten mit Δ^1-9α-Fluorhydrocortison oder Prednisolon, deren Fluorescenz 1/100 bzw. 1/20 der von I beträgt, ist Vorsicht geboten. — *Arbeitsweise. a) Standardisierung des Silicagels.* Das Adsorbens (Nr. 922-08-05-215-T200 der Davison Chemical Corp. Baltimore) wird solange mit Chloroform und anschließend mit Äthanol gewaschen, bis im Eluat keine Fluorescenz mehr erzeugt werden kann. Dann suspendiert man 8 Std in konz. Schwefelsäure und wäscht nachher mit Wasser säurefrei. Nach dem Trocknen wird 6 Std bei 600° C aktiviert und schließlich bis zum Gebrauch bei 154° C aufbewahrt. Auch die Glasgeräte müssen mit konz. Schwefelsäure, Wasser und Äthanol gereinigt werden. — *b) Bereitung der Säule.* 1 g Gel kommt in das Chromatographierohr (ø 6 mm) und wird dort mit 10 ml äthanolfreiem Chloroform (die Darstellung ist im Original beschrieben) durchgerührt. Sobald dieses die Säule passiert hat, bringt man den eingedampften Plasmaextrakt (aus 2—8 ml heparinisiertem Plasma mit 55 ml Chloroform/Äthanol 10 : 1), gelöst in 10 ml Chloroform, auf und wäscht mit 20 ml 1,8%iger Äthanollösung in Chloroform. I wird dann mit 40 ml 3%igem Äthanol in Chloroform, anschließend II mit 30 ml 7%iger Äthanollösung in Chloroform eluiert. — *c) Fluorescenzmessung.* Dem Eluat von I setzt man 0,9 ml Äthanol zu, danach schüttelt man beide Eluate 30 sec mit 8 ml konz. Schwefelsäure, bringt die Schwefelsäureschichten in Küvetten und mißt 5 min später die Fluorescenz. (Primärfilter: Corning Nr. 5113 und 3389, Sekundärfilter: 3384 und 3482.) Wegen der bisher noch ungeklärten täglichen Schwankungen der Fluorescenzstärke soll immer auf gleichermaßen behandelte Standardproben bezogen werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1517—1521 (1958). Walter Reed Army, Inst. Res. Washington, D. C. (USA). H. Pelzer

Die Bestimmung kleiner Mengen Corticosteron(1) in Rattenplasma kann man nach N. Zenker und D. E. Bernstein[1] auf einfache Weise durchführen. Das beschriebene Verfahren basiert auf einer Kombination der Extraktionsmethode von R. H. Silber und C. C. Porter[2] und der Fluorescenztechnik von M. L. Sweat[3]. — *Arbeitsweise.* 0,3—3,0 ml peripheres bzw. 0,02—0,1 ml Nebennierenvenen-Plasma kommen in ein konisches Schliff-Zentrifugenglas und werden mit Wasser auf 3 ml aufgefüllt. Ein Leerwert (Wasser) und Standardproben werden gleichermaßen behandelt. Man fügt 45,0 ml Chloroform zu, schüttelt 15 sec gut durch und zentrifugiert 5 min bei 2500 U min. Dann entfernt man die wäßrige Schicht nach Silber und Porter[2], wäscht die Chloroformschicht mit 4,5 ml 0,1 n Natronlauge und pipettiert 15,0 ml in ein Schliff-Zentrifugenglas (50 ml). Nun setzt man 3,0 ml Fluorescenzreagens zu (2,4 Vol konz. Schwefelsäure + 1,0 Vol 50%ig (v v) wäßriges Äthanol), schüttelt 15 sec kräftig durch, zentrifugiert und entfernt das Chloroform so vollständig wie möglich. Die Schwefelsäureschicht wird sodann in eine Fluorimeterküvette pipettiert und nach 2 Std gemessen. Als Primärfilter dienen die Corningfilter Nr. 5113—3389, Sekundärfilter ist das 540 mμ-Interferenzfilter. Das auf diese Weise im Maximum erfaßte Fluorescenzspektrum ist für I spezifisch. Die Fluorescenz anderer Steroide ist bei diesen Wellenlängen sehr gering: Hydrocortison 19,8%, Oestradiol 14,2%, Oestron 3,8%; für 16 andere Steroide unter 2% der Fluorescenz von I. — Nach bilateraler Adrenalektomie von Ratten sank der gemessene I-Spiegel innerhalb von 3 Std auf weniger als 10%. — Mit dem beschriebenen Verfahren lassen sich noch 0,05—0,1 μg I in 0,2 ml Plasma quantitativ bestimmen. Die Eichkurve ist für 0—5 μg/ml geradlinig.

[1] J. biol. Chemistry **231**, 695—701 (1958). Mount Zion Hosp. San Francisco, Calif. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **210**, 923 (1954). — [3] Analyt. Chemistry **26**, 773, 1964 (1954). H. Pelzer

Eine spektrophotometrische Bestimmung von Spuren phenolischer Steroide in 3-Ketosteroiden besteht nach einer Methode von M. Legrand, V. Delaroff und R. Smolik[1] darin, daß man die 3-Ketogruppe mit Kaliumborhydrid zur Hydroxygruppe reduziert. Damit bringt man das störende schwache Maximum der 3-Ketosteroide bei 300 mμ zum Verschwinden und kann die für Phenole typische Absorption bei 280 mμ messen. Da die reduzierten Steroide bei 280 mμ aber immer noch geringfügig absorbieren, schlagen Verff. für genaue Analysen eine graphische Korrektur vor (siehe Original). Sie sehen von der Beschreibung experimenteller Ergebnisse ab und bringen keinerlei quantitative Angaben. Es sollen noch 0,02% phenolische Steroide in Testosteron oder Androstanolon gemessen werden können. — *Arbeitsweise.* In einem 50 ml-Meßkolben löst man P mg (200—500) des Gemisches in etwa 35 ml Methanol, fügt 4/5 P KBH_4, gelöst in 4 ml 0,1 n Natronlauge, zu und läßt 6,5 Std bei Raumtemperatur stehen. Nun gibt man 4 ml 1 n wäßriger Salzsäure zu, schüttelt um, füllt mit Methanol auf und mißt die Extinktionen.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **10**, 683—686 (1958). Res. Labs. Roussel-Uclaf, Paris (Frankreich). H. Pelzer

Über die Bestimmung von Xanthurensäure (XS) im Harn berichtet R. H. H. Richter[1]. Während man mit der Methode von C. C. Porter, I. Clark und R. H. Silber[2] zugesetzte XS immer zu 100% wieder findet, versagt die Methode von M. Wachstein und A. Gudaitis[3] mitunter, denn zugesetzte XS läßt sich nur teilweise oder garnicht bestimmen. Um Fehler zu vermeiden, sollte immer ein „recovery"-Ansatz mitlaufen und vor der Harnentnahme jegliche Medikation unterbleiben.

[1] Chimia (Aarau) **12**, 328 (1958). Univ.-Frauenklinik, Bern (Schweiz). — [2] J. biol. Chemistry **167**, 573 (1947). — [3] Amer. J. clin. Pathol. **22**, 652 (1952).
E. Müller, Würzburg

Die Anwendung von Rundfilterchromatographie zur Differenzierung von Bakterien durch Enzymteste beschreibt E. Soru[1]. Durch einen *Arginasetest* können pathogene und nichtpathogene Staphylokokken unterschieden werden (nur die pathogenen spalten Arginin in Ornithin und Harnstoff), durch einen *Arginin-Dehydrolasetest* hämolytische und Viridans-Streptokokken (nur die hämolytischen spalten Arginin in Ornithin und/oder Citrullin). — *Ausführung.* Die Bakterien werden 18–20 Std auf Gelose gezüchtet, mit isotonischer Kochsalzlösung und 2mal mit Wasser gewaschen. Die Suspension soll eine mikrobiologische Dichte von 20 bis 50 mg/ml haben. Sie wird 12–24 Std bei 37° C unter Toluol mit einer 1%igen Lösung von L(+)-Argininhydrochlorid inkubiert. Der p_H-Wert soll 9,0 für den Arginasetest und 8,0 für den Arginin-Dehydrolasetest betragen. Das Inkubationsgemisch muß Mn^{2+}-Ionen enthalten. Nach der Inkubation zentrifugiert man und bringt einen Teil der überstehenden Lösungen auf ein Rundfilter (Durchmesser 30 cm) auf. Die Startpunkte sollen auf einem Kreis von 5 cm ⌀ liegen. Gleichzeitig werden bekannte Mengen von 0,01 m-Lösungen von Arginin, Citrullin, Ornithin und Harnstoff aufgetragen. Chromatographiert wird mit n-Butanol-Essigsäure-Wasser (40:10:50), Pyridin-Isoamylalkohol-Essigsäure-Wasser (80:40:10:40) oder Phenol-Isopropylalkohol-Wasser (70:50:25). Nach 24 Std wird das Chromatogramm bei 90° C getrocknet und mit 0,2%iger Ninhydrinlösung in Chloroform (Nachweis der Aminosäuren), mit 8-Oxychinolinreagens (Nachweis von Arginin) und mit Ehrlich-Dentschem Reagens (Nachweis von Harnstoff) besprüht. Zur quantitativen Bestimmung der Aminosäuren wird das Chromatogramm mit dem von J. Barrollier[2] angegebenen Ninhydrinreagens besprüht, 20 min auf 60° C erhitzt, die auftretenden Flecke werden ausgeschnitten, in je 4 ml Methanol extrahiert und die Farbextrakte gegen Aminosäurelösungen bekannten Gehaltes colorimetriert.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 380–384 (1958). Labor. of Enzymol., Dep. of General Biochem., Dr. Cantacuzino-Inst. Bukarest. — [2] Naturwissenschaften **42**, 416 (1955); vgl. diese Z. **152**, 440 (1956). Ursula Baumann

Die direkte spektrophotometrische Bestimmung der Aktivität der Chlorogensäureoxydase gründen E. C. Sisler und H. J. Evans[1] darauf, daß sich die Absorptionsspektren der Chlorogensäure und ihres Oxydationsproduktes bei 326 mμ stark unterscheiden (molare Extinktion 2,04 bzw. $1{,}04 \cdot 10^4$). Die Reaktion ist reversibel, da bei Zugabe von Ascorbinsäure die Extinktion wieder auf den Ausgangswert ansteigt. Das Bestimmungsgemisch enthält folgende Bestandteile: 0,1 m Kaliumphosphatpuffer p_H 7,0, $5{,}7 \cdot 10^{-5}$ m Chlorogensäure und 10^{-3} m Äthylendiamintetraacetat. Die jeweils zugegebene Fermentmenge soll so bemessen sein, daß sich die Extinktion um etwa 0,020 in 15 sec ändert. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt linear mit der Fermentkonzentration an.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **28**, 638–639 (1958). State Coll., Raleigh, N. C. (USA). Ursula Baumann

Tyrosinase. F. C. Brown und D. N. Ward[1] berichten in Fortführung ihrer früheren Arbeiten[2] über chromatographische Trennungen von Säugetier-Tyrosinase an Diäthylaminoäthyl-Cellulose. Es gelingt nach einer umfassenden Vorbereitung[2] drei verschiedene Ausgangssubstanzen zu erhalten, die einzeln in je drei Fraktionen chromatographisch aufgetrennt werden. Die spezifische Aktivität dieser Fraktionen ist sehr verschieden. Extinktionsmessungen an den Fraktionen gestatten weitere Angaben über ihre Zusammensetzung. Alle isolierten Komponenten sind aktiv sowohl gegen Tyrosin als auch Dihydroxyphenylalanin. Einzelheiten der Arbeitsweise sind angegeben.

[1] J. biol. Chemistry **233**, 77–80 (1958). Tex. Med. Center, Houston, Tex. (USA). — [2] Brown, F. C., and D. N. Ward: J. Amer. chem. Soc. **79**, 2647 (1957). D. Jentzsch

Über vergleichende Methoden zum Nachweis von Antigen-Antikörper-Reaktionen berichten F. Scheiffarth, H. Götz und H. Warnatz[1]. Die Verff. entwickeln eine nephelometrische Methode zur Präcipitatbestimmung und vergleichen die Ergebnisse mit der klassischen von M. Heidelberger und F. E. Kendall[2], bei der der Stickstoff des Präcipitates kjeldahlometrisch bestimmt wird. Zwischen beiden Methoden besteht ein statistisch gesichertes lineares Verhältnis. Die ins einzelne gehenden Vorschriften, die sehr exakt eingehalten werden müssen, sind angegeben. Unter diesen Bedingungen hat die nephelometrische Methode für Routineuntersuchungen keinen Vorteil gegenüber der alten. Für die qualitative, aber nicht quantitative Auswertung der Präcipitatreaktion leistet der Schalentest nach O. Ouchterlony[3] und ganz besonders die Immunoelektrophorese nach P. Grabar und C. A. Williams[4] gute Dienste. Die Ergebnisse sind in Abbildungen und Diagrammen wiedergegeben und werden eingehend diskutiert.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 535–547 (1958). Univ. Klinik, Erlangen. — [2] J. exp. Medicine **50**, 809 (1929); **52**, 477 (1930); **61**, 559, 563 (1935); **62**, 467, 697 (1935); **64**, 161 (1936). — [3] Ark. Kem., Mineralog., Geol., Ser. B **26**, Nr. 14 (1948). — [4] Acta pathol. microbiol. scand. **25**, 186 (1948); **32**, 231 (1953). — [4] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **10**, 193 (1953); **17**, 67 (1955). E. Müller, Würzburg

---

5. Toxikologische Analyse

Die quantitative spektrographische Analyse in der Kriminalistik behandelt P. Cerlon[1]. Er berichtet zunächst über drei Fälle, die durch spektrographische Analysen aufgeklärt werden konnten und beschreibt dann ausführlich die Grundlagen der quantitativen Auswertung von Spektogrammen, ohne allerdings auf die Probleme der Leuchtanregung, die gerade bei den kriminologisch interessierenden vielfältig zusammengesetzten Analysensubstanzen besonders schwierig sind, näher einzugehen. Im praktischen Fall einer *Blei-Bariumglasanalyse* wird ein Gleichstrombogen mit 12 Amp Kurzschlußstrom angewandt. Die Analysenwerte liefern bei 4–5 Bestimmungen durchschnittliche Abweichungen vom Mittelwert von $\pm 5\%$ bis höchstens $\pm 10\%$. Verf. verspricht sich höhere Analysengenauigkeiten von einer Funkenanregung, die jedoch für kriminologische Probleme selten anwendbar sei.

[1] J. forensic Sci. **3**, 109–115 (1958). Attorney-General's Lab., Toronto, Ont. (Canada). J. van Calker

Identifikation von Glasteilchen bei forensischen Untersuchungen. J. Finch und P. P. Williams[1] suchten durch zahlreiche vergleichende Prüfungen von Gläsern festzustellen, inwieweit Bestimmungen physikalischer Eigenschaften geeignet sind Gläser verschiedenen Ursprungs voneinander zu unterscheiden. Von 100 Linsen von Augengläsern zeigte nur 1 Linse keine *Fluorescenz*. Im allgemeinen treten verschiedene Fluorescenzfarben bei zwei anregenden Wellenlängen (2536 Å und zwischen 3000 und 4000 Å) auf. Das Verfahren ist zur Unterscheidung nicht geeignet. *Dispersionsmessungen* ergeben im allgemeinen keine oder nur unbedeutende Unterschiede bei verschiedenen Gläsern, die Messungen eignen sich also nicht für Identifizierungszwecke. Die Indices der *Lichtbrechung* sind bei Linsen von Augengläsern untereinander nahezu gleich (1,5230–1,5242), aber höher als bei anderen Gläsern, die untereinander wiederum größere Differenzen aufweisen. Zwischen der *Dichte* und der Lichtbrechung besteht eine gewisse Korrelation. Bei Flaschenglas werden mitunter an verschiedenen Stellen derselben Flasche merklich verschiedene Dichtewerte gefunden.

[1] Analyst **83**, 698–699 (1958). Dominion Lab., Dpt. Scientif. Industr. Res. Wellington (Neuseeland). A. Kurtenacker

Namen- und Sachverzeichnis des 170. Bandes

Namenverzeichnis

([Or] bedeutet Originalabhandlung, [L] Literaturbesprechung)

Adams, R. N., siehe Iwamoto, R. T., sowie Kuwana, Th.

Adcock, L. H., Bestimmung von Sorbit in Gegenwart von Kohlenhydraten 455

Adlard, E. R., und B. T. Whitham, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]

Agarwal, H. P., siehe Doss, K. S. G.

Alleman, T. G., siehe Jordan, J.

Almažan, V. V., siehe Weisz, H.

Altreuther, P., siehe Gompper, R.

Akimoto, M., siehe Mashiko, Y.

Ambrose, D., und J. H. Purnell, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]

Atkinson, E. P., und G. A. P. Tüey, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]

Audran, R., und G. Reutenauer, Gerät zur Konzentrierung von Substanzen in der Papierchromatographie 427

Aul, F., siehe Guild, L.

Back, E., V. F. Felicetta und J. L. McCarthy, Absorptionsmessungen an nicht einheitlichen Proben 426

Balakrishnan, E., siehe Deshmukh, G. S.

Ball, D. H., siehe McInnes, A. G.

Banerjee, N. G., siehe Panicker, A. R.

Bapat, M. G., siehe Deshmukh, G. S.

Barakat, M. Z., S. K. Shehab und M. M. El-Sadr, Neuer p_H-Indicator 444

Barrollier, J., Chromatographische Technik 455, 463

Baulieu, E. E., S. H. Weinmann und M. F. Jayle, Qualitative und quantitative Analyse der neutralen 17-Ketosteroide aus Urin 459

Bayer, E., und K.-H. Reuther, Gaschromatographische Technik 455

Bayer, E., und H. G. Witsch, Präparative Gaschromatographie 278 [Or]. — Siehe auch Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]

Beckey, H. D., Vereinfachte Massenspektren mit Hilfe einer Feldemissions-Ionenquelle 359 [Or]

Belcher, R., A. M. G. Macdonald und T. S. West, Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen 448

Beljaev, Ju. I., und E. E. Vainštein, Anwendung eines Entladungsschwingkreises (Schallbogen) zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit quantitativer Spektralbestimmungen 425

Berbalk, H., siehe Prey, V.

Berger, A., siehe Bovijn, L.

Bergmann, G., Neuere Entwicklungen in der apparativen Technik der IR-Spektroskopie 66 [Or]. — Siehe auch Jentzsch, D.

Bernstein, D. E., siehe Zenker, N.

Bhatia, B. B., siehe Laitinen, H. A.

Bingham, S., siehe Guild, L.

Bishop, C. T., siehe McInnes, A. G.

Biswas, A. B., siehe Sharma, B. D.

Bode, H., und H. Fabian, Zur flammenphotometrischen Bestimmung der Elemente Gallium, Indium, Thallium 387 [Or]

Bohemen, J., und J. H. Purnell, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]

Bon, W. F., und J. de Vries, Kombiniertes Papier- und Agarelektrophoresegerät 433

Bosanquet, C. H., siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]

Bovijn, L., J. Pirotte und A. Berger, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]

Bowman, F. C., und W. W. Scott, Untersuchung von Nitroguanidin 452

Brandmüller, J., Neuere Gesichtspunkte zur analytischen Anwendung des Raman-Effektes 29 [Or]

Brown, F. C., und D. N. Ward, Bestimmung von Tyrosinase 463

Brunnée, C., Zusatzeinrichtungen für Massenspektrometer zur Analyse höherer Kohlenwasserstoffe 371 [Or]

Bürer, T., M. Kohler und H. H. Günthard, Registrierung des Drehvermögens optisch aktiver Substanzen 426
Burtle, J. G., J. P. Ryan und S. M. James, Bestimmung von β-Chlorpropionsäure in Gemisch mit Propionsäure und α-Chlorpropionsäure 453
Busch, R. D., siehe Silber, R. H.

Carson, L. M., siehe Sternberg, J. C.
Cartoni, G. P., siehe Liberti, A.
Celap, M. B., siehe Weisz, H.
Cerlon, P., Quantitative spektrographische Analyse in der Kriminalistik 464
Chadeev, V. A., siehe Ždanov, A. K.
Chalmers, T. A., siehe Szilard, L.
Champ, P., siehe Duval, Cl.
Chang, Y.-Ch., Bestimmung von Monoäthanolamin neben Äthanolamincarbonat 452
Chmutov, K. V., und N. V. Filatova, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Clark, I., siehe Porter, C. C.
Cohen, L. E., und F. W. Czech, Bestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen 449
Cohen, S. L., und I. B. Oneson, Fraktionierung von Ketosteroiden 459
Cooper, F. P., siehe McInnes, A. G.
Coulson, C. B., und W. C. Evans, Entwicklung von Papierchromatogrammen von Phenolverbindungen 456
Cowan, C. T., siehe Whithe, D.
van de Craats, F., siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L], sowie Hooimeijer, J.
Craig, H. C., siehe Sundberg, O. E.
Cremer, E., Physikochemische Messungen mit Hilfe der Gaschromatographie 219 [Or]
Cristau, B., siehe Vignoli, L.
Czech, F. W., siehe Cohen, L. E.
Czerepko, K., Papierchromatographische Trennung von ε-Caprolactam und ε-Aminocapronsäure 455

Dautel, A., und Cl. Duval, Thermogravimetrisches Verhalten von Hafniumfällungen 440
Delaroff, V., siehe Legrand, M.
Deshmukh, G. S., M. G. Bapat, E. Balakrishnan und M. C. Eshwar, Amperometric Determination of Metals Forming Normal Selenites 381 [Or]
Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Desty, D. H., F. M. Godfrey und C. L. A. Harbourn, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Desty, D. H., A. Goldup und W. T. Swanton, Gaschromatographische Trennung von m- und p-Xylol 456
Dewar, R. A., siehe McWilliam, I. S.
Dijkstra, G., und J. de Goey, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Diller, W., Automatische Auswertung von Radiopapierchromatogrammen 429
Doss, K. S. G., und H. P. Agarwal, Redoxkinetischer Effekt 439
Doss, K. S. G., U. H. Narayana und K. Sundararajan, Redoxkinetische Titrationen 438
Dubovy, M. I., Untersuchung der Steroidhormone im menschlichen Serum 460
Dumbaugh jr., W. H., siehe Jordan, J.
Dupire, F., Gaschromatographie bei hoher Temperatur. Anwendung auf den Steinkohlenteer und dessen Derivate 317 [Or]
Duval, Cl., P. Champ und P. Fauconnier, Thermogravimetrisches Verhalten analytischer Niederschläge 439. — Siehe auch Dautel, A.

Eberius, E., Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, 2. Aufl. 425 [L]
Eckhardt, F., und H.-O. Heinze, Beiträge zur Chemie und Struktur der Cumaronharze unter Berücksichtigung der IR-Spektroskopie und der Gaschromatographie 166 [Or]
Edward, J. T., Korrekturfaktor bei der papierelektrophoretischen Wanderung 430
Edwards, R. W. H., A. E. Kellie und A. P. Wade, Fraktionierung von 17-Ketosteroiden 459
Ehrenberger, F., S. Gorbach und W. Mann, Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen 450
Ellis, J. F., und G. Iveson, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
El-Sadr, M. M., siehe Barakat, M. Z.
Eshwar, M. C., siehe Deshmukh, G. S.
Evans, H. J., siehe Sisler, E. C.
Evans, W. C., siehe Coulson, C. B.

Fabian, H., siehe Bode, H.
Farley, L. L., siehe Nicksic, S. W.
Fauconnier, P., siehe Duval, Cl.
Fauth, M. I., und H. Stalcup, 6 Methoden zur Bestimmung von Nitroguanidin 452
Feigl, F., und E. Jungreis, Mikrobestimmung von Wasserstoff in organischen Verbindungen 446
Felicetta, V. F., siehe Back, E.
Ferguson, W. S., siehe Laitinen, H. A.
Filatova, N. V., siehe Chmutov, K. V.
Finch, J., und P. P. Williams, Identifikation von Glasteilchen bei forensischen Untersuchungen 464
Friedel, R. A., siehe Langer, S. H.
Fröhlich, F., Bestimmung kleiner Chromgehalte in Mineralen und Gesteinen mit Diphenylcarbazid 383 [Or]
Fujimoto, R., Y. Utsui und S. Ose, Verbrennungsapparatur zur Bestimmung und C, H, S und Halogenen in einem Arbeitsgang 448
Funck, E., siehe Mecke, R.

Geary, W. J., siehe Pollard, F. H.
Gerischer, H., Theoretische Grundlagen über die elektrolytische Abscheidung und Auflösung von Metallen 435
Glenn, R. A., siehe Katz, M.
Glueckauf, E., siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Godfrey, F. M., siehe Desty, D. H.
Götz, H., siehe Scheiffarth, F.
de Goey, J., siehe Dijkstra, G.
Golay, M. J., siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Goldup, A., siehe Desty, D. H.
Gompper, R., und P. Altreuther, Carbonsäurederivate. II. Untersuchung an Verbindungen mit Amidstruktur (IR- und protonmagnetische Resonanz-Spektren) 205 [Or]
Gorbach, S., siehe Ehrenberger, F.
Grabar, P., und C. A. Williams, Immunoelektrophorese 464
Grant, D. W., siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Gray, I., siehe McLaughlin jr., J.
Gregg, S. J., und R. Stock, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Gribova, E. A., und E. S. Levin, Bestimmung von Schwefelsäure und organischen Sulfonsäuren nebeneinander 456
Grosskopf, K., Dampfförmige Reagentien in der Prüfröhrchentechnik zur Bestimmung organischer Dämpfe und Gase 271 [Or]
Gudaitis, A., siehe Wachstein, M.
Günthard, H. H., siehe Bürer, T.
Günzler, H., Die Bestimmung des Methylgruppen-Gehaltes in Polyäthylen 152 [Or]
Guild, L., S. Bingham und F. Aul, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]

Halbensteiner, H., Papierchromatographisches Verfahren mit einem Rundfilterentwicklungsgerät 429
Hampel, B., Messung der UV-Absorption im Bereich von 185—200 mμ mit normalen Quarz-Spektralphotometern. I. Nachweis drei- und vierfach substituierter Doppelbindungen in Steroiden 56 [Or]
Hanson, P., siehe Pollard, F. H.
Harbottle, G., siehe Jach, J.
Harbourn, C. L. A., siehe Desty, D. H.
Harrison, G. F., P. Knight, R. P. Kelley und M. T. Heath, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Hartkamp, H., Photometrische Bestimmung kleiner Eisenmengen mit Pyridin-2-aldoxim 399 [Or]
Heath, M. T., siehe Harrison, G. F.
Heidelberger, M., und F. E. Kendall, Antigen-Antikörper-Reaktionen 464
Heinze, H.-O., siehe Eckhardt, F.
Hennart, C., und E. Merlin, Titration von Benzimidazolen 458
Henneberg, D., Ein kontinuierliches Verfahren zur massenspektrometrischen Bestimmung gaschromatographisch vorgetrennter Substanzgemische 365 [Or]. — Siehe auch Schomburg, G.
Herr, W., F. Schmidt und G. Stöcklin, Radio-Gaschromatographie von neutronenbestrahlten Alkylhalogeniden und die Identifizierung von Rückstoß-Reaktionsprodukten 301 [Or]
Hintenberger, H., siehe Voshage, H.
Hoffmann, E. G., Magnetische Protonenresonanz als Hilfsmittel in der Strukturanalyse 177 [Or]
Holasek, A., H. Lieb und I. Schaar, Bestimmung von freiem Cholesterin und Estercholesterin 458
Hooimeijer, J., A. Kwantes und F. van de Craats, siehe Desty, D. H.,

Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Hosoya, N., siehe Mashiko, Y.
Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie 2. Bd., 8. Aufl. 446 [L]

Ishibashi, M., T. Shigematsu und S. Shibata, Mechanismus induzierter Reaktionen 439
Itai, T., und S. Kamiya, Tüpfelreaktion auf Phenole 456
Iveson, G., siehe Ellis, J. F.
Iwamoto, R. T., R. N. Adams und H. Lott, Ausführung chronopotentiometrischer Messungen in einem Lösungstropfen 437

Jach, J., H. Kawahara und G. Harbottle, Papierelektrophoterische Trennung radioaktiver Ionen 430
Jakubec, I., Einfluß der Sättigung des Papiers mit Dämpfen der mobilen Phase auf die Fleckenlage bei der Papierchromatographie 428
James, S. M., siehe Burtle, J. G.
Janák, J., und R. Komers, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Jankowski, C. M., siehe Thoburn, J. M.
Jart, A., Bestimmung von Malonsäure 454
Jayle, M. F., siehe Baulieu, E. E.
Jentzsch, D., und G. Bergmann, Über die Kennzeichnung der Trennwirkung von stationären Phasen in der Gaschromatographie 239 [Or]
Johnsen, S. G., Trennung von 17-Ketosteroiden 458
Jordan, J., und T. G. Alleman, Thermometrische Titrationen 442
Jordan, J., und W. H. Dumbaugh jr., Thermometrische Titration einbasischer schwacher Säuren 442
Jungreis, E., siehe Feigl, F.

Kabil, A., siehe Prey, V.
Kamieński, B., siehe Polska Akademia Nauk Prace Konferencji Elektrochemicznej Warszawa 1957 425 [L]
Kamiya, S., siehe Itai, T.
Kaniecki, T. J., siehe McLaughlin jr., J.
Katz, M., und R. A. Glenn, Anordnung zur automatischen potentiometrischen Titration 453
Kawahara, H., siehe Jach, J.
Kelley, R. P., siehe Harrison, G. F.
Kellie, A. E., siehe Edwards, R. W. H.
Kendall, F. E., siehe Heidelberger, M.
Keulemans, A. I. M., Fortschritte der Gaschromatographie 212 [Or]
Kimmer, W., und E. O. Schmalz, Beitrag zur infrarotspektroskopischen Kautschukanalyse 132 [Or]
Kleemann, S., Bestimmung von Malonsäure durch Fluorescenz 454
Knight, P., siehe Harrison, G. F.
Köster, R., siehe Schomburg, G.
Kohler, M., siehe Bürer, T.
Kolthoff, I. M., und E. R. Nightingale jr., Voltammetrisches Verhalten einer Wolframelektrode in einem inerten Elektrolyten und bei der potentiometrischen Titration mit gegengeschalteter Platinelektrode 436
Komers, R., siehe Janák, J.
Krell, M. W., siehe Wehtsel, K. B.
Kresze, G., siehe Schrader, B.
Kuhn, M., W. Lüttke und R. Mecke, IR-spektroskopische Untersuchungen über die Rotationsisomerie bei 2-substituierten Äthanolen 106 [Or]
Kulawik, J., siehe Polska Akademia Nauk Prace Konferencji Elektrochemicznej Warszawa 1957 425 [L]
Kunkel, H. G., und A. Tiselius, Papierelektrophorese 430
Kutzelnigg, W., siehe Mecke, R.
Kuwana, Th., und R. N. Adams, Eignung einer Quecksilberchloridfilm-Elektrode für elektroanalytische Messungen 437. — Quecksilberchloridfilm-Elektrode als Meßzelle bei Oxydationen 437
Kwantes, A., und G. W. A. Rijnders, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]. — Siehe auch Hooimeijer, J.

Laitinen, H. A., und B. B. Bhatia, Coulometrische Titrationen in der Schmelze des eutektischen Gemisches von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid 435
Laitinen, H. A., und W. S. Ferguson, Coulometrische Titrationen 435
Laitinen, H. A., W. S. Ferguson und R. A. Osteryoung, Coulometrische Titrationen 435
Langer, S. H., R. A. Friedel, I. Wender und A. G. Sharkey, Verätherung von Phenolen vor der gaschromatographischen Trennung 457
Langer, S. H., P. Pantages und I. Wender, Gaschromatographische Trennung verschiedener Phenole 457

Lassner, E., R. Püschel und R. Scharf, Über die Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen. V. Exakte Schnellbestimmung geringer Mengen von Orthophosphat in Gegenwart von Sulfat 412 [Or]
Lederer, M., Papierchromatographische Metallionen-Trennungen 128
Lederer, M., und F. L. Ward, Elektrophoretische Technik 431
Legrand, M., V. Delaroff und R. Smolik, Spektralphotometrische Bestimmung von Spuren phenolischer Steroide in 3-Ketosteroiden 462
Levin, E. S., siehe Gribova, E. A.
Liberti, A., und G. P. Cartoni, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Lieb, H., siehe Holasek, A.
Lipčinsky, A., Analytische Ausnutzung der Oxydationsreaktionen bei der inneren Elektrolyse 433
Lippert, E., W. Nägele, I. Seibold-Blankenstein, U. Staiger und W. Voss, Messung von Fluorescenzspektren mit Hilfe von Spektralphotometern und Vergleichsstandards 1 [Or]
Littlewood, A. B., siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Loew, H., siehe Luther, H.
Lott, H., siehe Iwamoto, R. T.
Lüdy-Tenger, F., Kaliumwismutjodidlösung als Sprühreagens 455
Lüttke, W., siehe Kuhn, M.
Luther, H., H. Meyer und H. Loew, Quantitative Infrarot-Messungen an Polyvinylchlorid - Weichmacher - Systemen 155 [Or]
Lysyj, I., und J. E. Zarembo, Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in P- und S-haltigen Verbindungen 447

McCarthy, J. L., siehe Back, E.
Macdonald, A. M. G., siehe Belcher, R.
McFadden, J. L., Gas Chromatography and the Thermal Conductivity Detector 232
Mach, M., Papierelektrophorese zur Bestimmung der radiochemischen Reinheit von Präparaten 431. — Bestimmung der radiochemischen Reinheit von Jod-131 und Strontium-90 432
McInnes, A. G., D. H. Ball, F. P. Cooper und C. T. Bishop, Gaschromatographische Trennung der Methyläther von Monosacchariden 455
McLaughlin jr., J., T. J. Kaniecki und I. Gray, Bestimmung von Corticosteron und 17-Hydroxycorticosteron im menschlichen Plasma 461
McWilliam, I. S., und R. A. Dewar, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Majumdar, A. K., und B. R. Singh, Trennbarkeit der Metalle der Zinngruppe durch Papierelektrophorese 430
Mann, W., siehe Ehrenberger, F.
Martin, A. J. P., und R. L. M. Synge, R_f-Wert und Sättigung des Papiers mit Dämpfen der mobilen Phase 428
Mashiko, Y., N. Hosoya und M. Akimoto, Verbesserung der Heyrovský-Anordnung zur Aufnahme von Differenzpolarogrammen 435
Mecke, R., Analytische Probleme der IR-Spektroskopie 65. — Siehe auch Kuhn, M., sowie Nonnenmacher, G.
Mecke, R., und E. Funck, Aufnahme von Infrarotspektren von CO-Gruppen 454
Mecke, R., und W. Kutzelnigg, Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Einschlußverbindungen des Harnstoffs und Thioharnstoffs 114 [Or]
Mecke, R., und B. Starck, Vergleichende Intensitätsmessungen an disubstituierten Benzolderivaten im Infraroten 120 [Or]
Mecke, R., und M. de Vries, Gaschromatographische Untersuchung von alkoholischen Getränken 326 [Or]
Merlin, E., siehe Hennart, C.
Meyer, H., siehe Luther, H.
Meyerson, S., Massenspektroskopische Untersuchung binärer Gemische 438
Michaelis, J., Mischindicator zur visuellen Endpunktsanzeige bei der Wasserbestimmung nach Karl Fischer 445
Milkey, R. G., Kaliumbromid-Technik in der Infrarot-Analyse 426
Mirzabekov, F. M., siehe Ždanov, A. K.

Nägele, W., siehe Lippert, E.
Nakanishi, M., Messung der Ionenstärke wäßriger Elektrolytlösungen 442
Narayana, U. H., siehe Doss, K. S. G.
Neeb, R., Die infrarotspektrographische Analyse von Al-, Ga- und In-Oxinatgemischen 95 [Or]
Nerdel, F., siehe Schrader, B.

Neuberg, W., siehe Pfeifer, H.
Noddack, S. W., und L. L. Ferstl. Bestimmung von Chlor und Brom durch Hochtemperatur-Verbrennung in organischen Verbindungen 451
Niederl, J. B., und V. Niederl, Dumas-Methode 452
Niederl, V., siehe Niederl, J. B.
van Nieuwenburg, C. J., Apparat zur Messung von Temperatur- und Luftdruckschwankungen 445
Nightingale jr., E. R., siehe Kolthoff, I. M.
Nonnenmacher, G., und R. Mecke. IR-Spektroskopische Untersuchungen der Polymorphie des Resorcins 127 [Or]
Nylén, P., und N. Wigren. Einführung in die Stöchiometrie 426 [L]

Oldham, G. F., siehe Pritchard, G. R.
Olsson, I. B., siehe Claesson, S. L.
Ono, S., siehe Fujiwara, R.
Oslapas, R., siehe Silber, R. H.
Oster, H., Bedingungen zur Erzielung einer Meßgenauigkeit bei der chromatographischen Gasanalyse 204 [Or]
Osterhoudt, R. A., siehe Lattimer, W. A.
Ostertag, G., Antigen-Antikörper-Reaktionen 464

Panicker, A. R., und N. G. Banerjee. Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stark flüchtigen organischen Flüssigkeiten 446
Pantages, P., siehe Langer, S. H.
Parsons, J. S., siehe Sundberg, O. E.
Pauer, H., siehe Zechmeister, H.
Pavlov, J., siehe Bunev, L.
Pollard, F. H., P. Hanson und W. J. Geary, Reaktionen von Metallen mit 4- und 2-Pyridylverbindungen 449
Polska Akademia Nauk, Instytut Chemii Fizycznej, Prace Konferencji Elektrochemicznej, Warszawa 1955 425 [L]
Porthoff, J. W., Halbautomatisches Mikrotropfengerät für die Papierchromatographie 428
Porter, C. C., I. Clark und R. H. Silber. Bestimmung von Xanthurensäure 462. — Siehe auch Silber, R. H.
Pfeil, V., und A. Kabil, Analysengang zur Chromatographie organischer Stoffe 429
Pfeil, V., A. Kabil und H. Berbalk, Papierchromatographische Trennung organischer Substanzen sowie organisch-präparative Makromethoden auf Papierbasis 429
Pritchard, G. R., G. F. Oldham und R. J. Thompson, siehe Dosty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
Putscher, R., siehe Lassner, E.
Pyenell, J. H., siehe Anderson, D., sowie Bahrdt, J.

Rix, P., siehe Xavier, J.
Rochaix, Ch., N., und A. Vassilis, Trübungsmessgerät als Titrationsmittel für Metallionen 448
Rosenthaler, G., siehe Ackermann, R.
Rottsieper, K.-H., siehe Bayer, E.
Reynolds, M. S., siehe Thornton, J. M.
Richter, P. H. H., Bestimmung von Xanthurensäure in Harn 462
Rijnders, G. W. A., siehe Kwantes, A.
Rottier, H., und H. Schuster, Zur papierchromatographischen Analyse von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von solchen mit hochsiedenden Anteilen 340 [Or]
Rosenberg, W. E., siehe Westsel, K. B.
Rossi, H., und W. Neuberg, Über die Vorteile und Grenzen der KBr-Präpariermethode in der IR-Spektrographie 78 [Or]
Rohmer, M., Zur Methylgruppenbestimmung in Propionylen 447 [Or]
Rohrschneider, L., Zur „Polarität" von stationären Phasen in der Gaschromatographie 276 [Or]
Rotte, M., siehe Wagman, R. F.
Rouan, J. P., siehe Bricker, J. G.

Salaerts, G. B. S., Bestimmung von Metallen als Sulfide 441. — Siehe auch Tanson, J. F.
Schenk, L., siehe Hollaender, A.
Schenk, R., siehe Lassner, E.
Schmidbauer, F., H. Götz und H. Wiesnatz, Nachweis von Antigen-Antikörper-Reaktionen 464
Schmid, W., siehe Stutz, W.
Schmidt, E. O., siehe Kimmig, W.
Schmidt, F., siehe Feher, W.
Schmidt-Kastner, W.-J., siehe Schultze, G. R.
Schuster, H., siehe Rottier, H.
Schwarzer, W., Bestimmung von Schwefel und Halogen in organischer Substanz 443
Schwarzer, G., R. Kister und D. Heydenreich, Bestimmungen II. Gaschromatographische Analyse von

Bortrialkylen unter Einbeziehung massenspektrometrischer Messungen 285 [Or]
Schrader, B., F. Nerdel und G. Kresze, Einfache Einrichtung zur Aufnahme der Raman-Spektren von Festkörpern. Raman-Spektren von Harnstoff-Molekülverbindungen 43 [Or]
Schulze, Gg. R., und W.-J. Schmidt-Küster, Über die Trennleistung von Kieselgelen in der Gaschromatographie 232 [Or]
Schulze, W., Molekülbau. Theoretische Grundlagen und Methoden der Strukturermittlung 424 [L]
Schwabe, K., pH-Messungen 439. — Polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen 446 [L]
Scott, R. P. W., siehe Desty, D. H., Gas Chromatography. Amsterdam 1958 424 [L]
Scott, W. W., siehe Bowman, F. C.
Seel, F., Atombau und chemische Bindung 2. Aufl. 424 [L]
Seibold-Blankenstein, I., siehe Lippert, E.
Sharkey, A. G., siehe Langer, S. H.
Sharma, B. D., und A. B. Biswas, Röntgen-Beugungsspektren von n-Alkylmalonsäuren 454
Shehab, S. K., siehe Barakat, M. Z.
Shibata, S., siehe Ishibashi, M.
Shigematsu, T., siehe Ishibashi, M.
Silber, R. H., R. D. Busch und R. Oslapas, Bestimmung von Corticosteron oder Hydrocortison in Plasma 460
Silber, R. H., und C. C. Porter, Extraktionsmethode für Corticosteron 462. — Siehe auch Porter, C. C.
Singh, B. R., siehe Majumdar, A. K.
Sisler, E. C., und H. J. Evans, Spektrophotometrische Bestimmung der Aktivität der Chlorogensäureoxydase 463
Šmiałowski, M., siehe Polska Akademia Nauk Prace Konferencji Elektrochemicznej Warszawa 1957 425 [L]
Smit, W. M., Purity Control by Thermal Analysis. Proceedings of the international symposium on purity control by thermal analysis. Amsterdam 1957 425 [L]
Smolik, R., siehe Legrand, M.
Sobu, E., Anwendung von Rundfilterchromatographie zur Differenzierung von Bakterien durch Enzymteste 463
Staib, W., und W. Schild, Bestimmung von Ketosteroiden 459. — Siehe auch Zimmermann, H.
Staiger, U., siehe Lippert, E.
Stalcup, H., und R. W. Williams, Transnitrierung 452. — Siehe auch Fauth, M. I.
Starck, B., siehe Mecke, R.
Stárka, L., und J. Živný, Triäthylenglykol zur Trennung von 17-Ketosteroiden 460
Sternberg, J. C., und L. M. Carson, Allgemeine Methode zur Bestimmung und Registrierung von Zonen in der Chromatographie mit flüssigen Eluenten 427
Stock, J. T., Amperometrische Titration von Metallen an verschiedenen festen Elektroden 436
Stock, R., siehe Gregg, S. J.
Stöcklin, G., siehe Herr, W.
Stürzer, U., Radiometrische Titrationen mit $[^{60}Co(CN)_6]^{3-}$-Ionen 438
Stuve, W., siehe Desty, D. H., Gas Chromatography. Amsterdam 1958 424 [L]
Sundararajan, K., siehe Doss, K. S. G.
Sundberg, O. E., H. C. Craig und J. S. Parsons, Halogenbestimmung in organischen Verbindungen 451
Sweat, M. L., Fluorescenztechnik zur Bestimmung von Corticosteron 462
Synge, R. L. M., siehe Martin, A. J. P.
Szilard, L., und T. A. Chalmers, Trennung radioaktiver Ionen 431

Taimni, I. K., und G. B. S. Salaria, Fällung von Metallen als Sulfide 440
Taimni, I. K., und S. N. Tandon, Abtrennung des Arsens, Antimons, Tellurs, Selens oder Molybdäns von Strontium, Calcium oder Magnesium 441
Tandon, S. N., siehe Taimni, I. K.
Tannert, S., Über die Möglichkeiten einer geeichten Regulierung der Durchströmung bei gasanalytischen Stoffwechselversuchen 408 [Or]
Taubert, R., Über die Theorie der Massenspektren 333 [Or]
Teyssié, Ph., siehe de Wilde-Delvaux, M. C.
Thoburn, J. M., C. M. Jankowski und M. S. Reynolds, Aufbau und Wirkungsweise eines automatischen elektrischen Titrimeters 445
Thompson, R. J., siehe Primavesi, G. R.

Thornton, E., und A. R. West, High Molecular Weight Mass Spectrometry. Experience with a Modified Metropolitan-Vickers MS2 Mass Spectrometer 348 [Or]
Tiselius, A., siehe Kunkel, H. G.
Tuck, D. G., Bestimmung der Löslichkeit von organischen Lösungsmitteln in Mineralsäuren 440
Tuey, G. A. P., siehe Atkinson, E. P.

Utsui, Y., siehe Fujimoto, R.

Vainštein, E. E., siehe Beljaev, Ju. I.
Vavoulis, A., siehe Reilley, Ch. N.
Vignoli, L., und B. Cristau, Eignung von Polyvinylpyrrolidon als Maximumunterdrücker in der Polarographie 436
Voshage, H., und H. Hintenberger, Experimente zur Isolierung und zur massenspektrometrischen Bestimmung extrem kleiner Alkalimengen 366 [Or]
Voss, W., siehe Lippert, E.
de Vries, J., siehe Bon, W. F.
de Vries, M., siehe Mecke, R.

Wachstein, M., und A. Gudaitis, Bestimmung von Xanthurensäure 462
Wade, A. P., siehe Edwards, R. W. H.
Waligóra, B., siehe Polska Akademia Nauk Prace Konferencji Elektrochemicznej Warszawa 1957 425 [L]
Wallraf, M., Universalgerät zur Schnellanalyse von Zementen 420 [Or]
Ward, D. N., siehe Brown, F. C.
Ward, F. L., siehe Lederer, M.
Warnatz, H., siehe Scheiffarth, F.
Wegman, R. F., und M. Roth, Reduktion von Nitroverbindungen mit Titan(III)-chlorid 452
Weinmann, S. H., siehe Baulieu, E. E.
Weise, L., Maßanordnung zur Papierchromatographie mit radioaktiven Isotopen 428
Weisz, H., Ringofenmethode 441
Weisz, H., M. B. Celap und V. V. Almažan, Tüpfelcolorimetrische Bestimmung verschiedener Metallionen 441
Weller, H., Bestimmung von Cholesterin und 17-Ketosteroiden 459
Wender, I., siehe Langer, S. H.
West, A. R., siehe Thornton, E.
West, T. S., siehe Belcher, R.
Westphal, W. H., Physikalisches Praktikum 8. Aufl. 423 [L]
Whetsel, K. B., W. E. Roberson und M. W. Krell, IR-Untersuchung von primären und sekundären aromatischen Aminen 457. — Untersuchung von Anilinderivaten 457
White, D., und C. T. Cowan, siehe Desty, D. H., Gas Chromatography, Amsterdam 1958 424 [L]
White jr., J. W., Bestimmung von Sorbit in Gegenwart von Kohlenhydraten 455
Whitham, B. T., siehe Adlard, E. R.
Wigren, N., siehe Nylén, P.
de Wilde-Delvaux, M. C., und Ph. Teyssié, Infrarotspektren von β-Diketonen 453
Wilhelmsen, J. B., Verschließen kleiner Säulen in der Säulenchromatographie 427
Williams, C. A., siehe Grabar, P.
Williams, P. P., siehe Finch, J.
Williams, R. W., siehe Stalcup, H.
Witsch, H. G., siehe Bayer, E.

Xavier, J., und P. Rây, Farbreagentien für Metallionen 442

Zarembo, J. E., siehe Lysyj, I.
Ždanov, A. K., V. A. Chadeev und F. M. Mirzabekov, Diaphragmaverfahren für die innere Elektrolyse 433
Zeil, W., Anwendungsmöglichkeiten der Mikrowellenspektroskopie für die qualitative und quantitative Analyse 19 [Or]
Zenker, N., und D. E. Bernstein, Bestimmung kleiner Mengen Corticosteron 462
Zimmermann, H., W. Staib und H. Pelzer, Bestimmung der 17-Ketosteroide im Harn 458
Živný, J., siehe Stárka, L.
Zweig, G., Wanderung der Farbstoffe Brillant-Blau und Amaranth bei der Papierelektrophorese auf Cellulose- und Glaspapier 432

Sachverzeichnis

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen)

Abscheidung von Metallen, Grundlagen und Experimente der elektrolytischen Abscheidung von Metallen 435
Absorptionsmessungen, Korrektur für Spaltbreiten bei Absorptionsmessungen an nicht einheitlichen Proben 426
Acenaphthen, gaschromatographische Bestimmung 322
Acetat, Einfluß auf die Titration von Phosphat 415; auf die Eisenbestimmung 406
Acetatlösung, Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430
Aceton, Lösungsmittel bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Gallium 390; gaschromatographische Bestimmung 322
Acetonylaceton, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
3-β-Acetoxy-androsten-5-on-17, UV-Absorption 60
3-α-Acetoxy-5-β-cholen-7-säuremethylester, UV-Absorption 60
3-β-Acetoxy-cholesten-5, UV-Absorption 60
3-β-Acetoxy-ergosten-(8,14), UV-Absorption 59
3-β-Acetoxy-6-β-fluor-pregnen-4-on-20, UV-Absorption 60
3-β-Acetoxy-5-α-spirostanon-12, UV-Absorption 59
Adipinsäurenitril, IR-Spektren der Einschlußverbindungen mit Harnstoff 118
Adrenosteron, R_f-Wert 460
Äthan, Massenspektrum 340, 361
Äthanol, Lösungsmittel bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Gallium 390; Rotationsisomerie bei 2-substituierten Äthanolen 106; Nachweis von Pyridin 34
Äthanolamincarbonat, Bestimmung von Monoäthanolamin 452
1-Äthinylcyclohexylcarbaminat, IR-Untersuchung 84
17-α-Äthinyloestradiol, IR-Untersuchung 83
Äthiocholan-3-α-ol-11,17-dion, R_f-Wert 460
Äthiocholanolon, Bestimmung 459
Äthiocholan-3-α-ol-17-on, R_f-Wert 460
n-Äthylanilin, Untersuchung 457
N-Äthylbenzamid-perchlorat, Herstellung 211
2-Äthyl-benzimidazol, Titration 458
Äthylbenzol, Gaschromatographie 168, 240, 311
Äthylbromid, Untersuchung mit Radio-Gaschromatographie 307
Äthylendiamintetraacetat, Einfluß auf die Eisenbestimmung 406
Äthylphenole, gaschromatographische Abtrennung 457
Äthyltoluole, gaschromatographische Untersuchung 240
Alkali, massenspektrometrische Bestimmung und Isolierung kleiner Mengen 366
Alkohole, papierchromatographische Trennung primärer und sekundärer aliphatischer Alkohole 429
Alkoholische Getränke, gaschromatographische Untersuchung 326
Alkylhalogenide, Radio-Gaschromatographie neutronenbestrahlter Alkylhalogenide 301; papierchromatographische Trennung 429
n-Alkylmalonsäuren, Röntgen-Beugungsspektren 454
Allen, Untersuchung durch Kernresonanz 201
Alloocimen, Raman-Linien 35
Aluminium, Abtrennung 428; Bestimmung in Zementen 422; Einfluß auf die Chrombestimmung 384; auf die Eisenbestimmung 405; Bestimmung von Gallium in Hüttenaluminium 397
Aluminiumoxinat, infrarotspektroskopische Analyse in Mischungen 95
Amaranth, Wanderung in der Papierelektrophorese 432
Ameisensäure, thermogravimetrisches Verhalten des Niederschlages mit Iridium 439; Nachweis von Pyridin 34
Amide von n-Alkylmalonsäuren, Röntgen-Beugungsspektren 454
Amidstruktur, Bestimmung von Carbonsäurederivaten mit Amidstruktur 205
Amine, Bestimmung des Aminwasserstoffes 202; IR-Untersuchung von primären und sekundären aromatischen Aminen 457; papierchromatographische Trennung der tert. Amine 429
ε-Aminocapronsäure, papierchromatographische Abtrennung 455
Aminogruppen, Einfluß auf die Gerüst-, Deformations- und Valenzschwin-

gungen von 2-substituierten Äthanolen 108
3-Aminonaphthalimid, Vergleichsstandard für Fluorescenzspektren 10
Aminosäuregemische, Trennung 429
Aminosäuren, Gerät zur Konzentrierung in der Papierchromatographie 427
Aminwasserstoff, Bestimmung in sekundären Aminen durch Kernresonanz 202
Ammonium, Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Amperometrie, zur Titration von Metallen an festen Elektroden 436
Analyse, Anwendung des Ramaneffektes 29; Anwendungsmöglichkeiten der Mikrowellenspektroskopie für qualitative und quantitative Analyse 19; Probleme der IR-Spektroskopie 65; Universalgerät zur Schnellanalyse von Zementen 420
Analytische Niederschläge, thermogravimetrisches Verhalten 439
Androstan-3-β-ol-17-on, R_f-Wert 460
5-Androsten-3-β-chloro-17-on, R_f-Wert 460
5-Androsten-3-β-ol-17-on, R_f-Wert 460
Androsteron, Bestimmung 459; R_f-Wert 460
Anilide von n-Alkylmalonsäuren, Röntgen-Beugungsspektren 454
Anilin, Untersuchung 457; chronopotentiometrische Bestimmung 437
Anilinderivate, Absorptionsspektren von 39 ringsubstituierten Anilinderivaten 457
Anorganische Verbindungen, Bestimmung von Chlor und Brom 452
Anthracen, gaschromatographische Bestimmung 322
Antigen-Antikörper-Reaktionen, Nachweis 464
Antimon, Bestimmung 441; Abtrennung von Strontium, Calcium oder Magnesium 441; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Antimonat, Einfluß auf die Titration von Phosphat 416
Antrachinonsulfonsäuren, Trennung der Mono- und Disulfonsäure 456
Apparative Einrichtung der Infrarotspektroskopie 66
Arbeiten der Konferenz für Elektrochemie, Warschau 1955 425 [L]
Arginasetest, zur Differenzierung von Bakterien 463
Argon, Adsorptionsenergie 221
Aromaten, Untersuchung durch Kernresonanz 188
Arsen, Bestimmung 441; Abtrennung von Strontium, Calcium oder Magnesium 441; Bestimmung in organischen Verbindungen 449; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Arsenat, Einfluß auf die Titration von Phosphat 416
Arsen(V)-oxyd, Abtrennung durch Elektrophorese 431
Arylhalogenide, papierchromatographische Trennung 429
Atombau und chemische Bindung, 2. Aufl. (Seel) 424 [L]
Auflösung von Metallen, Grundlagen und Experimente der elektrolytischen Auflösung von Metallen 435

Bakterien, Differenzierung durch Enzymteste 463
Barium, Abtrennung von Ruthenium- und Indiumsulfid 441; Bestimmung in Glas 464; Einfluß auf die Galliumbestimmung 395; auf die Eisenbestimmung 405
Barium-Bleiglas, Analyse 464
Bauxit, Bestimmung von Gallium 397
Benzamid, IR-Spektren von Derivaten 207
Benzamid-perchlorat, Herstellung 210
Benzofluorene, gaschromatographische Bestimmung 322
Benzol, Intensität der NO_2-Ramanlinie von p-Nitrodimethylanilin in Benzol 36; Gaschromatographie 168, 240, 311, 322; Massenspektrum 360; Untersuchung von Rohbenzol 167; von Lösungsbenzol 169; Untersuchung des Gemisches mit Cyclohexan 438
Benzoldampf, UV-Absorption 61
Benzolderivate, Intensitätsmessungen an disubstituierten Benzolderivaten im Infraroten 120
Benzolmonosulfonsäure, Abtrennung 456
Benzimidazole, Titration 458
Benzylcyanid, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
Beryllium, Abtrennung 428
Biphenylenoxyd, gaschromatographische Bestimmung 322
Blei, Reaktion mit 4-(2-Pyridylazo)-resorcin 443; Bestimmung 441; mit Hilfe des Selenites 381; Bestimmung in Bleiglas 464; in organischen Verbindungen 449; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Blei-Bariumglas, Analyse 464
Bleilösung, zur Titration von Phosphat 416

Bor, Bestimmung in organischen Verbindungen 449
Bor-äthyl-propylverbindungen, Untersuchung 292
Borat, Einfluß auf die Titration von Phosphat 415; auf die Eisenbestimmung 406
Bor-methyl-äthylverbindungen, Untersuchung 291
Borsäure, thermometrische Titration 442
Bortrialkyle, Untersuchung 291; Untersuchung gemischter Bortrialkyle 297; gaschromatographische Analyse 285
Bortrimethyl, Untersuchung 289
Bortripropyle, Untersuchung 294
Borverbindungen, gaschromatographische Analyse von Bortrialkylen 285
Branntweindestillat, Gaschromatogramm 330
Brillantblau, Wanderung in der Papierelektrophorese 432
Brom, Bestimmung durch Hochtemperaturverbrennung in organischen Substanzen 451; Einfluß auf die Gerüst-, Deformations- und Valenzschwingungen von 2-substituierten Äthanolen 108
Bromallyl, Raman-Linien 35
Bromessigsäure, Abtrennung durch Elektrophorese 431
Bromid, Nachweis in Halogenidmischungen 434; Einfluß auf die Eisenbestimmung 406
Brompropane, Untersuchung durch Radio-Gaschromatographie 307
Bromverbindungen, Bestimmung von organischen und anorganischen Bromverbindungen 452
Butadien, Untersuchung von Polybutadienen im Infraroten 143
Butane, Massenspektrum 361, 340
Butylbromide, Untersuchung durch Radio-Gaschromatographie 307
Butyldisulfid, Untersuchung der Mischung mit Butylsulfid 438
1,3-Butylenglykolsulfit, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
5-n-Butylhexadecan, IR-Spektrum 151
Butylsulfid, Untersuchung der Mischung mit Butyldisulfid 438
p-tert.-Butyltoluol, gaschromatographische Untersuchung 240

Cadmium, Bestimmung 441, 444; radiometrische Bestimmung 438; Bestimmung in organischen Verbindungen 449; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Caesium-137, Trennung von Strontium-90 432
Caesiumbromat, Abtrennung durch Elektrophorese 431
Calcium, Abtrennung von Arsen, Antimon, Tellur, Selen oder Molybdän 441; Abtrennung von Ruthenium- und Indiumsulfid 441; Einfluß auf die Galliumbestimmung 395; auf die Indiumbestimmung 395; auf die Thalliumbestimmung 395; auf die Eisenbestimmung 405; Bestimmung von Kupfer 444; von Zink 444
Calciumchloridlösung, Messung der Ionenstärke 442
ε-Caprolactam, papierchromatographische Abtrennung 455
Carbonsäurederivate, Untersuchung durch IR-Spektroskopie und protonmagnetische Resonanz 205
Carbonsäureester, papierchromatographische Trennung von Carbonsäureestern 429
Carbonylbanden, in der IR-Spektroskopie 84
Carbowax, stationäre Phase in der Gaschromatographie 240
β-Carotin, Raman-Linien 35
Cer, Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Cer(III)-maßlösung, zur Titration von Phosphat 414
Chemische Bindung und Atombau (Seel) 2. Aufl. 424 [L]
Chinin, Vergleichsstandard für Fluorescenzspektren 10
Chlor, Bestimmung durch Hochtemperaturverbrennung in organischen Substanzen 451; Einfluß auf die Gerüst-, Deformations- und Valenzschwingungen von 2-substituierten Äthanolen 108
Chlor-36, Bestimmung der radiochemischen Reinheit 431
Chloralhydrat, Verhalten bei der IR-Spektroskopie 89
3-β-Chlor-5-β-cholen-9(11)-säuremethylester, UV-Absorption 60
Chlorid, Bestimmung in anorganischen Katalysatoren 452; Einfluß auf die Titration von Phosphat 415; auf die Eisenbestimmung 406
Chloridlösung, als Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430
Chlorogensäureoxydase, Bestimmung der Aktivität 463
Chlorpropionsäuren, Bestimmung von β- und α-Chlorpropionsäuren nebeneinander und neben Propionsäure 453

Chlorverbindungen, Bestimmung von organischen und anorganischen Chlorverbindungen 452
Cholesterin, Bestimmung 459; Bestimmung von freiem und Estercholesterin 458
Cholesterylacetat, UV-Absorption 58
Choleston-3-on, R_f-Wert 460
Chrom, Abtrennung 428; Bestimmung kleiner Gehalte in Mineralen und Gesteinen mit Diphenylcarbazid 383; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Chrom(VI), Bestimmung 441
Chronopotentiometrie, Ausführung von Messungen in einem Lösungstropfen 437; Eignung der Quecksilberchloridfilm-Elektrode für elektroanalytische Messungen 437; Messung von Oxydationen mit der Quecksilberchloridfilmelektrode 437; Quecksilberchloridfilm-Elektrode als Meßzelle für Oxydationen 437
Chrysen, gaschromatographische Bestimmung 322
Citrat, Einfluß auf die Titration von Phosphat 416; auf die Eisenbestimmung 406
Citratlösung, Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430
Citronellal, UV-Absorption 60
Citronensäure, Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430
Cognac, Gaschromatogramm 329
Cognacextrakt, Gaschromatogramm 330
Corticoide, Abtrennung 460
Corticosteron, Bestimmung kleiner Mengen 462; Bestimmung im Plasma 460; im menschlichen Plasma 461
Cortisonacetat, R_f-Wert 460
Coulometrie, in der eutektischen Schmelze von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid 435
Cumaron, Gaschromatographie 168, 311
Cumaronharze, Chemie und Struktur 166
Cumol, gaschromatographische Untersuchung 240
Cyanessigsäureäthylester, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
Cyanidlösung, Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430
3,5-Cycloandrostan-6-β-ol-17-on, R_f-Wert 460
Cyclohexan, gaschromatographische Bestimmung 168; Untersuchung des Gemisches mit Benzol 438
Cyclohexen, Raman-Linien 35; Bestimmung in Kautschukmischungen 141
Cymole, gaschromatographische Untersuchung 240
Dämpfe, dampfförmige Reagentien zur Bestimmung organischer Dämpfe 271
Dampfförmige Reagentien, zur Bestimmung organischer Dämpfe und Gase 271
n-Decan, gaschromatographische Analyse 311
n-Decylphthalat, stationäre Phase in der Gaschromatographie 240
Dehydroisoandrosteron, Bestimmung 459
Dehydrolasetest, zur Differenzierung von Bakterien 463
Desoxycorticosteronacetat, R_f-Wert 460
3-β,11-α-Diacetoxy-5-β-ätien-(8,14)-säuremethylester, UV-Absorption 59
3-β,17-α-Diacetoxy-6-β-fluor-pregnen-4-on-20, UV-Absorption 60
3-β,21-Diacetoxy-17-α-hydroxypregnen-5-on-20, UV-Absorption 60
3-β,17α-Diacetoxy-pregnen-5-on-20, UV-Absorption 60
Diäthylbenzamid-BF_3-Addukt, Herstellung 210
N,N-Diäthyl-benzimidomethylesterperchlorat, Herstellung 210
Diäthylcyanamid, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
Diäthylformamid, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
Diäthyl-hexylsebacat, stationäre Phase in der Gaschromatographie 240
Diäthyl-phthalsäureester, Extinktion 159
Diallyl, Raman-Linien 35
Diaphragmaverfahren für innere Elektrolyse 433
Dibenzyläther, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
N,N'-Dibenzyl-Rubeanwasserstoffsäure, als Farbreagens auf Metallionen 442
Dibrombuten, Bestimmung in Kautschukmischungen 141
Dibrompropane, Untersuchung durch Radio-Gaschromatographie 307
Dibutylformamid, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
Di-n-butylphthalsäureester, Extinktion 159
Dichloräthylen, Raman-Linien 35
Dicyclopentadien, gaschromatographische Bestimmung 168
Di-n-decylphthalsäureester, Extinktion 159
Differenzpolarogramme, Verbesserung der Anordnung von Heyrovský 435
Diglykolsäure-bis-(2,4,6-trijod-3-carboxyanilid)-dihydrat, IR-Untersuchung 82

Di-n-hexylphthalsäureester, Extinktion 159
3-α,12-α-Dihydroxy-5-β-cholen(8,14)-säuremethylester, UV-Absorption 59
β-Diketone, Infrarotspektren 453
Dimethylaminogruppen, Einfluß auf die Gerüst-, Deformations- und Valenzschwingungen von 2-substituierten Äthanolen 108
m-Dimethylaminonitrobenzol, Vergleichsstandard für Fluorescenzmessungen 10
4-Dimethylamino-4′-nitrostilben, Vergleichsstandard für Fluorescenzmessungen 10
2,5-Dimethylbenzimidazol, Titration 458
Dimethylformamid, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
Dimethylglyoxim, Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430
1,1-Dimethylindan, Untersuchung 200
1,2-Dimethylmaleinsäurehydrazid, UV-Absorptionsspektrum 209
Dimethylnaphthaline, IR-Spektren der Einschlußverbindungen mit Thioharnstoff 119; gaschromatographische Bestimmung 322
Dimethylphenole, gaschromatographische Abtrennung 457
N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, chronopotentiometrische Bestimmung 437
Di-methylphthalsäureester, Extinktion 159
Dimethylthiuramdisulfid, Verhalten bei der KBr-Präpariermethode in der IR-Spektroskopie 92
Di-n-nonylphthalsäureester, Extinktion 159
17-α-Diol-20-on-3-formiat, IR-Untersuchung 84
Diosgenin, UV-Absorption 60
Dioxan, Lösungsmittel bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Gallium 390
Di-n-octylphthalsäureester, Extinktion 159
Di-n-pentylphthalsäureester, Extinktion 159
Diphenyl, gaschromatographische Bestimmung 322
Diphenylcarbazid, zur Bestimmung kleiner Chromgehalte in Mineralen und Gesteinen 383
N,N′-Diphenyl-Rubeanwasserstoffsäure, Farbreagens auf Metallionen 442
Disubstituierte Benzolderivate, Vergleiche in der Intensitätsmessung 120
n-Dodecan, gaschromatographische Analyse 311
1-Dodecen, IR-Spektrum 151
Doppelbindungen, Nachweis drei- und vierfach substituierter Doppelbindungen in Steroiden 56
Drehvermögen, kontinuierliche Registrierung bei optisch aktiven Substanzen 426
Dumas-Methode, zur Bestimmung von Nitroguanidin 452
Durchströmung, Möglichkeit der Regulierung der Durchströmung bei gasanalytischen Stoffwechselversuchen 408
Durol, gaschromatographische Untersuchung 240

n-Eikosan, IR-Spektren der Einschlußverbindungen mit Harnstoff 116
Einführung in die Stöchiometrie (Nylén-Wigren) 423 [L]
Einschlußverbindungen des Harnstoffs und Thioharnstoffs, infrarotspektroskopische Untersuchungen 114
Eisen, Bestimmung 441; photometrische Bestimmung kleiner Mengen mit Pyridin-2-aldoxim 399; Abtrennung 428; Bestimmung in Zementen 422; Einfluß auf die Galliumbestimmung 395; auf die Indiumbestimmung 395; auf die Thalliumbestimmung 395; auf die Chrombestimmung 384
Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung, zur redoxkinetischen Titration von Kaliumpermanganat 439
Eisenmeteoriten, Bestimmung von Kalium 370
Eisessig, Lösungsmittel bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Gallium 390
Elektrochemische Tagung in Warschau 1955 (Poln. Akad. Wiss.) 425 [L]
Elektroden, Titration von Metallen an festen Elektroden 436; Quecksilberchloridfilm-Elektrode bei elektroanalytischen Messungen 437; Quecksilberchloridfilm-Elektrode bei chronopotentiometrischen Messungen von Oxydationen 437
Elektrolyse, Diaphragmaverfahren für innere Elektrolyse 433; Oxydationsreaktionen in der inneren Elektrolyse 433
Elektrolytische Abscheidung und Auflösung von Metallen, Grundlagen und Experimente 435
Elektrolytlösungen, Messung der Ionenstärke wäßriger Elektrolytlösungen 442

Elektrophorese, kombiniertes Gerät für Elektrophorese auf Papier und Agar 433
Elementaranalyse, Mikrobestimmung von Wasserstoff 446; Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stark flüchtigen organischen Flüssigkeiten 446; Bestimmung von C und H in P- und S-haltigen Verbindungen 447; von C, H, S und Halogenen in einem Arbeitsgang 448; von Metallen in organischen Verbindungen 448; von Phosphor in organischen Verbindungen 449; von Sauerstoff in organischen Verbindungen 450; von Halogen in organischen Verbindungen 451; von Chlor und Brom durch Hochtemperaturverbrennung 451
Eluenten, allgemeine Methode zur Registrierung von Zonen in der Chromatographie mit flüssigen Eluenten 427
Entladungsschwingkreis, zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit von Spektralbestimmungen 425
Enzymteste, zur Differenzierung von Bakterien 463
Epoxypropylmorpholin, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
Erdalkalien, Abtrennung der als Sulfid gefällten Metalle 441
Essigsäure, Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430; thermometrische Titration 442
Ester, Verseifung bei der KBr-Präpariermethode in der IR-Spektroskopie 86
Estercholesterin, Bestimmung neben freiem Cholesterin 458

Fällungstitrationen, Verwendung metallspezifischer Indicatoren 412
Farbreagentien für Metallionen 442
Farbstoffe, Gerät zur Konzentrierung in der Papierchromatographie 427
Feldemissions-Ionenquelle, vereinfachte Massenspektren 359
Festkörper, Einrichtung zur Aufnahme von Raman-Spektren 43
Fettsäuren, Röntgen-Beugungsspektren homologer n-Fettsäuren 454
Fluor, Einfluß auf die Gerüst-, Deformations- und Valenzschwingungen von 2-substituierten Äthanolen 108
Fluoranthen, gaschromatographische Bestimmung 322
Fluoren, gaschromatographische Bestimmung 322
Fluoren-Pikrinsäure, stationäre Phase in der Gaschromatographie 240
Fluorescenzspektren, Messung mit Hilfe von Spektralphotometern und Vergleichsstandards 1
Fluorid, Einfluß auf die Titration von Phosphat 416; auf die Eisenbestimmung 406
Forensische Chemie. Identifikation von Glasteilchen 464
Formaldehyd, Bestimmung 273
N-Formylmorpholin, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
Fruchtsäuregemische, Trennung 429

Gallium, flammenphotometrische Bestimmung 387; Einfluß der Lösungsmittel auf die Emission bei der flammenphotometrischen Bestimmung 390; verschiedener Metalle auf die flammenphotometrische Gallium-Bestimmung 395; Bestimmung in organischen Verbindungen 449; in technischen Produkten 397; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Galliumoxinat, infrarotspektroskopische Analyse in Mischungen 95
Gaschromatographie, Fortschritte 212; physikochemische Messungen 219; Durchführung bei hoher Temperatur 317; Trennleistung von Kieselgelen 232; Kennzeichnung der Trennwirkung stationärer Phasen 239; „Polarität" stationärer Phasen 256; Erzielung hoher Meßgenauigkeit 264; massenspektrometrische Bestimmung gaschromatographisch getrennter Substanzgemische 365; präparative Gaschromatographie 278; Radio-Gaschromatographie neutronenbestrahlter Alkylhalogenide 301; Verwendung zur Untersuchung alkoholischer Getränke 326; zur Untersuchung der Chemie und Struktur der Cumaronharze 166; Wärmeleitfähigkeitsmesser 232
Gas Chromatography, Amsterdam 1958 (Desty) 424 [L]
Gase, dampfförmige Reagentien zur Bestimmung organischer Gase 271
Germanium, Einfluß auf die Eisenbestimmng 405
Gesteine, Bestimmung kleiner Chromgehalte 383
Glas, Analyse von Barium-Bleigläsern 464
Glasfaserpapier, zur Trennung organischer Stoffe und für organisch-präparative Mikromethoden 429

Glasteilchen, Identifikation bei forensischen Untersuchungen 464
Glucose, Raman-Spektrum 52
Glycerin, Einfluß auf die Titration von Phosphat 415
Glykolsulfit, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
Glykoside, elektrophoretische Untersuchung 456
Guajacol, gaschromatographische Abtrennung 457

Hafnium, thermogravimetrisches Verhalten der Fällungen 440
Halogene, Bestimmung gemeinsam mit C, H und S 448; Bestimmung in organischen Verbindungen 451
Halogenidmischungen, Nachweis von Jodid und Bromid 434
Harn, Bestimmung der 17-Ketosteroide 458; von Xanthurensäure 462; siehe auch Urin
Harnstoff, infrarotspektroskopische Untersuchung von Einschlußverbindungen 114
Harnstoff-Molekülverbindungen, Raman-Spektren 43
Hemellithol, gaschromatographische Untersuchung 240
n-Heptadecan, Infrarotspektrum 151
n-Heptan, Gaschromatographie 168, 311
2-Heptyl-1,3-dion, IR-Spektrum 453
2-Heptyl-4-methyl-1,3-dion, IR-Spektrum 453
Heptyl-nonylphthalsäureester, Extinktion 159
Hexacyanoferrat, Bestimmung von Hexacyanoferrat(II) und -(III) durch Chronopotentiometrie 437
Hexacyano-^{60}kobalt(III), für radiochemische Titrationen 438
1-Hexadecen, IR-Spektrum 151
Hexan, Massenspektrum 361
n-Hexan, Gaschromatographie 168, 311
Hexen-1, Raman-Linien 35
7-Hexyltridecan, Infrarotspektrum 151
Hinderungsfaktor in der Papierelektrophorese 430
Hüttenaluminium, Bestimmung von Gallium 397
Hydratationen bei der KBr-Präpariermethode in der IR-Spektroskopie 85
Hydrinden, Gaschromatographie 168, 311
Hydrochinon, chronopotentiometrische Bestimmung 437
Hydrocortison, Bestimmung in Plasma 460
11-Hydroxyäthiocholanolon, Bestimmung 459
3-α-Hydroxy-5-α-androstanon-17, UV-Absorption 59
17-β-Hydroxy-5-β-androstanon-3, UV-Absorption 59
11-Hydroxyandrosteron, Bestimmung 459
17-Hydroxycorticosteron, Bestimmung im menschlichen Plasma 461
3-β-Hydroxy-16,17-α-epoxy-pregnen-5-on-20, UV-Absorption 60
Hydroxylgruppen, Einfluß auf die Gerüst-, Deformations- und Valenzschwingungen von 2-substituierten Äthanolen 108
N-β-Hydroxypropylmorpholin, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259

Inden, Gaschromatographie 168, 311, 322
Indicatoren, neuer p_H-Indicator 444; Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen 412; Mischindicator zur visuellen Endpunktsanzeige bei der Wasserbestimmung nach Karl Fischer 445
Indium, flammenphotometrische Bestimmung 387; Einfluß verschiedener Metalle auf die flammenphotometrische Indiumbestimmung 395; Bestimmung und Abtrennung als Sulfid 441
Indiumoxinat, infrarotspektroskopische Untersuchung in Mischungen 95
Induzierte Reaktionen, Mechanismus 439
Infrarotspektroskopie, analytische Probleme 65; Vorzüge und Grenzen der Kaliumbromidpräpariermethode 78; Anwendungen der KBr-Technik 426; neuere Entwicklung der apparativen Technik 66; Verwendung zur Untersuchung der Chemie und Struktur der Cumaronharze 166
Ionenstärke, Messung in wäßrigen Elektrolytlösungen 442
Iridium, Verhalten des Niederschlages mit Ameisensäure, Mercapto-2-benzthiazol und Sulfidionen 439
Isobutanol, Lösungsmittel bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Gallium 390
Isopren, Raman-Linien 35
Isopropylchromid, Untersuchung durch Radio-Gaschromatographie 307
Isotopen, Meßanordnung zur Papierchromatographie radioaktiver Isotopen 428

Jod, Einfluß auf die Gerüst-, Deformations- und Valenzschwingungen von 2-substituierten Äthanolen 108
Jod-131, Bestimmung der radiochemischen Reinheit 432
Jodhaltige Stoffe, Bestimmung von Metallen 449
Jodid, Nachweis in Halogenidmischungen 434
Jodidlösung, als Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430

Kalium, Bestimmung in Eisenmeteoriten 370; Einfluß auf die Galliumbestimmung 395; auf die Indiumbestimmung 395; auf die Thalliumbestimmung 395; auf die Eisenbestimmung 405
Kaliumbromidlösungen, Messung der Ionenstärke 442
Kaliumbromidpräpariermethode, in der Infrarotspektroskopie 78, 426; Substanzveränderungen 81
Kaliumchlorid, Coulometrie in der eutektischen Schmelze mit Lithiumchlorid 435
^{42}Kaliumchlorid, Bestimmung der radiochemischen Reinheit 431
Kaliumcyanokobaltat(III), Abtrennung durch Elektrophorese 431
Kaliumjodat, Abtrennung durch Elektrophorese 431
Kaliumperjodat, Abtrennung durch Elektrophorese 431
Kaliumpermanganat, redoxkinetische Titration mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung 439
Karl-Fischer-Titration, Mischindicator zur Endpunktsanzeige der Wasserbestimmung 445
Kautschuk, Beitrag zur infrarotspektroskopischen Analyse 132
Kernresonanz als Hilfsmittel in der Strukturanalyse 177
11-Ketoäthiocholanolon, Bestimmung 459
11-Ketoandrosteron, Bestimmung 459
3-Ketosteroide, Bestimmung phenolischer Steroide 462
17-Ketosteroide, Bestimmung 459; Abtrennung 460; papierchromatographische Trennung mit Triäthylenglykol 460; Bestimmung im Harn 458; der neutralen 17-Ketosteroide in Harn 459
Kieselgele, Trennleistung in der Gaschromatographie 232
Kobalt, Rubeanwasserstoffsäurederivate als Farbreagentien 442; Reaktion mit 4-(2-Pyridylazo)-resorcin 443; Bestimmung 441; radiometrische Bestimmung 438; Abtrennung 430; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Kognak, Gaschromatogramm 329
Kognakextrakt, Gaschromatogramm 330
Kohlenhydrate, Bestimmung von Sorbit neben Kohlenhydraten 455
Kohlenoxydgruppen, Infrarotspektren 454
Kohlenstoff, Schnellbestimmung in stark flüchtigen organischen Flüssigkeiten 446; Bestimmung gemeinsam mit H, S und Halogenen 448; Bestimmung in P- und S-haltigen Verbindungen 447
Kohlenwasserstoffe, Analyse mit Massenspektrometer 371; papierchromatographische Trennung aromatischer Kohlenwasserstoffe 429
Kohlenwertstoffe, gaschromatographische Analyse 310
Konferenz für Elektrochemie (Warschau 1955) 425 [L]
Konstitution und Polarographie organischer Verbindungen (Schwabe) 446 [L]
Koprostan-3-on, R_f-Wert 460
Korksäuredinitril, IR-Spektren der Einschlußverbindungen mit Harnstoff 118
Kresole, gaschromatographische Abtrennung 457
Kriminalistik, Anwendung der spektrographischen Analyse 464
Krypton, Adsorptionsenergie 221
Kupfer, Rubeanwasserstoffderivate als Farbreagentien 442; Bestimmung 441, 444; radiometrische Bestimmung 438; Bestimmung neben Calcium und Magnesium 444; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405

Laboratorium, Bestimmung der 17-Ketosteroide und von Cholesterin im klinischen Laboratorium 459
Limonen, Raman-Linien 35
Lithium, Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Lithiumchlorid, Coulometrie in der eutektischen Schmelze mit Kaliumchlorid 435
Lösungsbenzol, Untersuchung 169
Lösungsmittel, Löslichkeit organischer Lösungsmittel in Mineralsäuren 440
Luftdruckschwankungen, Apparatur zur Messung 445

Magnesium, Abtrennung von Arsen, Antimon, Tellur, Selen oder Molybdän 441; Abtrennung von Rutheniumund Indiumsulfid 441; Bestimmung in organischen Verbindungen 449; Einfluß auf die Thalliumbestimmung 395; Bestimmung von Kupfer 444; von Zink 444
Magnesiumoxyd, relative Oberflächenbestimmung 228
Maleinsäurehydrazid, Bestimmung der Struktur 208; UV-Absorptionsspektrum 209
Malonsäure, quantitative Bestimmung 454
Mangan, Bestimmung 441; Bestimmung durch Abtrennung an der Anode 434; Abtrennung 430; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Massenspektren, Theorie 333; vereinfachte Massenspektren mit Feldemissions-Ionenquelle 359
Massenspektrometer, Zusatzeinrichtung zur Analyse höherer Kohlenwasserstoffe 371
Massenspektrometrie, Hochmolekulargewichtsmassenspektrometrie 348; zur Bestimmung gaschromatographisch vorgetrennter Substanzgemische 365; Untersuchung binärer Gemische 438; zur Untersuchung kleiner Alkalimengen 366
Meerschweinchen, Funktionsprüfung der Nebennieren 460
Menschen, Untersuchung der Steroidhormone im Serum 460; Bestimmung von Corticosteron und 17-Hydroxycorticosteron in Plasma 461; Funktionsprüfung der Nebennieren 460
Mercapto-2-benzthiazol, thermogravimetrisches Verhalten des Niederschlages mit Iridium 439
Metalle, Bestimmung als Sulfide 441; Untersuchungen über elektrolytische Abscheidung und Auflösung 435; amperometrische Titrationen an festen Elektroden 436; Bestimmung von Metallen, die normale Selenite bilden 381; Bestimmung in organischen Verbindungen 448
Metallionen, Verwendung von Farbreagentien 442; Tetraäthylenpentamin als Titrationsmittel 443; tüpfelcolorimetrische Bestimmung 441; chromatographische Trennung 428
Mesitylen, Gaschromatographie 240, 311
Methacroylaceton, IR-Spektrum 453
Methan, Bestimmung 275; Massenspektrum 340, 361
Methanol, Lösungsmittel bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Gallium 390; Nachweis von Pyridin 34; Intensität der NO_2-Ramanlinie von p-Nitrodimethylanilin in Methanol 36
Methoxylgruppen, Einfluß auf die Gerüst-, Deformations- und Valenzschwingungen von 2-substituierten Äthanolen 108
N-(Methylacetyl)-β-aminopropionitril, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
Methyläther von Monosacchariden, gaschromatographische Trennung 455
5-Methyl-2-äthyl-benzimidazol, Titration 458
16-α-Methyl-allopregnan-3-β-20-on, IR-Untersuchung 84
Methylaminogruppen, Einfluß auf die Gerüst-, Deformations- und Valenzschwingungen von 2-substituierten Äthanolen 108
Methylbenzimidazole, Titration 458
Methylbromid, Bestimmung 274; Untersuchung mit Radio-Gaschromatographie 307
Methylcyclohexan, gaschromatographische Bestimmung 168
4-Methylcyclohexan-1,3-dion, IR-Spektrum 453
3-α-Methyl-3-β,17-β-dipropoxy-androsten-5, UV-Absorption 60
Methylgruppen, Bestimmung in Polyäthylen 147, 152; Einfluß auf die Gerüst-, Deformations- und Valenzschwingungen von 2-substituierten Äthanolen 108
1-Methylmaleinsäurehydrazid, UV-Absorptionsspektrum 209
1-Methyl-3-methoxypyridazon-(6), UV-Absorptionsspektrum 209
Methylnaphthaline, Gaschromatographie 168, 311, 322; massenspektrometrische Analyse 376
Methyltestosteron, R_f-Wert 460
Metropolitan-Vickers MS 2-Massenspektrometer, zur Hochmolekularmassenspektrometrie 348
Mikrowellenspektroskopie, für die qualitative und quantitative Analyse 19
Minerale, Bestimmung von Gallium 396; kleiner Chromgehalte 383
Mineralsäuren, Löslichkeit organischer Lösungsmittel 440
Mineralsalze, Gerät zur Konzentrierung radioaktiver Mineralsalze auf Papierchromatogramm 427

Mobile Phase, Einfluß der Sättigung des Papiers mit Dämpfen der mobilen Phase auf die Lage der Flecken in der Papierchromatographie 428
Molekülbau, Theoretische Grundlagen und Methoden der Strukturermittlung (Schulze) 424 [L]
Molybdän, Bestimmung 441; Abtrennung 428; von Strontium, Calcium oder Magnesium 441; Einfluß auf die Galliumbestimmung 395; auf die Indiumbestimmung 395; auf die Eisenbestimmung 405
Molybdat, Einfluß auf die Titration von Phosphat 415
Monoäthanolamin, Bestimmung neben Äthanolamincarbonat 452
Monochloressigsäure, thermometrische Titration 442
Monosaccharide, gaschromatographische Trennung der Methyläther 455
Multipipettengerät, in der Papierchromatographie 428

Naphthalin, Gaschromatographie 168, 311, 322; Analyse technischer Naphthaline 321
Naphthalinmonosulfonsäure, Abtrennung 456
β-Napthol, Vergleichsstandard für Fluorescenzspektren 10
Natrium, Einfluß auf die Galliumbestimmung 395; auf die Indiumbestimmung 395; auf die Thalliumbestimmung 395; auf die Eisenbestimmung 405
^{24}Natriumchlorid, Bestimmung der radiochemischen Reinheit 431
Natriumchloridlösungen, Messung der Ionenstärke 442
Natrium-Kaliumtartratlösung, Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430
Natriumsulfatlösung, Messung der Ionenstärke 442
Nebennieren, Funktionsprüfung 460
Neon, Adsorptionsenergie 221
Nichtwäßrige Flüssigkeiten, p_H-Messungen 439
Nickel, Rubeanwasserstoffsäurederivate als Farbreagentien 442; Bestimmung 441, 444; Abtrennung 430; Bestimmung in organischen Verbindungen 449; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Niederschläge, thermogravimetrisches Verhalten analytischer Niederschläge 439
Niob, Abtrennung 428
Nitrat, Einfluß auf die Titration von Phosphat 415; auf die Eisenbestimmung 406
p-Nitrodimethylanilin, Intensität der NO_2-Ramanlinie in Methanol und Benzol 36
Nitrogruppen, Einfluß auf die Gerüst-, Deformations- und Valenzschwingungen von 2-substituierten Äthanolen 108
Nitroguanidin, Vergleich und Ergebnisse von 6 Methoden zur Nitroguanidinbestimmung 452
Nitrometermethode, zur Bestimmung von Nitroguanidin 452
n-Nonan, gaschromatographische Analyse 311
19-Nor-Δ^4-testen-17-α-ol-3-on, IR-Untersuchung 84

Oberflächengrößen, Bestimmung von relativen und absoluten Oberflächengrößen in der Gaschromatographie 226
n-Octadecan, Infrarotspektrum 151
Octan, gaschromatographische Bestimmung 168
n-Octan, gaschromatographische Analyse 311
1-Octen, Bestimmung in Kautschukmischungen 141
9-n-Octylheptadecan, Infrarotspektrum 151
Oestron, R_f-Wert 460
Olefine, Untersuchung durch Kernresonanz 188
Optisch aktive Substanzen, Registrierung des Drehvermögens 426
Organische Chemie, Theoretische Grundlagen (Hückel) 446 [L]
Organische Flüssigkeiten, Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stark flüchtigen Flüssigkeiten 446
Organische Stoffe, Analysengang mit Hilfe der Papierchromatographie 429; chronopotentiometrische Bestimmung 437; Polarographie und chemische Konstitution (Schwabe) 446 [L]; Mikrobestimmung von Wasserstoff 446; Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stark flüchtigen organischen Flüssigkeiten 446; Bestimmung von C, H, S und Halogenen in einem Arbeitsgang 448; von C und H in S- und P-haltigen Verbindungen 447; von Metallen 448; von Phosphor 449; von Sauerstoff 450; von Halogenen 451; von Chlor und Brom 451, 452

Orthophosphat, Schnellbestimmung in Gegenwart von Sulfat 412
Oxalat, Einfluß auf die Eisenbestimmung 406
Oxydationen, Quecksilberchloridfilm-Elektrode als Meßzelle für Oxydationen 437
Oxydationsreaktionen, bei der inneren Elektrolyse 433
Oxydierende Substanzen, chronopotentiometrische Messung 437
Oxydipropionitril, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
11-Oxygenierte Ketosteroide, Bestimmung 459

Palladium, Rubeanwasserstoffsäurederivate als Farbreagentien 442
Papier, Einfluß der Sättigung mit Dämpfen der mobilen Phase auf die Fleckenlage in der Papierchromatographie 428
Papierchromatographie, Einfluß der Sättigung des Papiers mit Dämpfen der mobilen Phase auf die Fleckenlage 428; Anwendung von Ionenaustauscherpapier zur Trennung von Metallen 428; Auswertung von Radiopapierchromatogrammen 429; Trennung von Metallionen 428; Analysengang für organische Stoffe 429; organisch-präparative Mikromethoden auf Glasfaserpapier 429; Rundfilterentwicklungsgerät 429; Gerät zur Konzentrierung von Substanzen 427; Multipipettengerät 428; Meßanordnung zum Arbeiten mit radioaktiven Isotopen 428
Papierelektrophorese, Korrekturfaktor bei der papierelektrophoretischen Wanderung 430; zur Trennung radioaktiver Ionen 430; zur Bestimmung der radiochemischen Reinheit von Präparaten 431; zur Trennung der Zinkgruppe 430; Wanderung von Farbstoffen auf Cellulose und Glaspapier 432; kombiniertes Gerät für die Elektrophorese auf Papier und Agar 433
Paraffinwachs, Massenspektren 356
1-Pentadecen, IR-Spektrum 151
Pentamethyl-α-D-galaktopyranosid, Retentionsvolumen 455
Pentamethyl-α-D-glucopyranosid, Retentionsvolumen 455
Pentamethyl-α-D-mannopyranosid, Retentionsvolumen 455
Pentan, gaschromatographische Bestimmung 168; Massenspektrum 361
Penten-1, Raman-Linien 35
2-Pentyl-1,3-dion, IR-Spektrum 453
Perylen, gaschromatographische Bestimmung 322
Petroleum, Bestimmung von Chlor und Brom durch Hochtemperaturverbrennung 451
p_H-Inidcator, neuer p_H-Indicator 444
p_H-Messungen, in nichtwäßrigen Flüssigkeiten 439
Phenanthren, gaschromatographische Bestimmung 322
Phenol, gaschromatographische Bestimmung 168, 457
Phenole, Tüpfelreaktion 456
Phenolverbindungen, Entwicklung der Papierchromatogramme 456; elektrophoretische Untersuchung 457
1-Phenylmaleinsäurehydrazid, UV-Absorptionsspektrum 209
1-Phenyl-3-methoxypyridazon-(6), UV-Absorptionsspektrum 209
Phenyl-methylbuten, Analyse des Isomerengemisches 203
Phosphat, Einfluß verschiedener Anionen auf die Titration von Phosphat 415; Titration mit Cer(III)-maßlösung 414; Titration mit Bleilösung 416; Einfluß auf die Eisenbestimmung 406
Phosphatlösung, Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430
Phosphor, Bestimmung in organischen Verbindungen 449
Phosphor-32, Bestimmung der radiochemischen Reinheit 431
Phosphorsäure, Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430
Phthalsäureester, C-H-Frequenz 158
Physikalisches Praktikum, 8. Aufl. (Westphal) 423 [L]
Physikochemische Messungen, mit Hilfe der Gaschromatographie 219
Picolylchlorid, Verhalten bei der KBr-Präpariermethode in der IR-Spektroskopie 89
Pigmente, Gerät zur Konzentrierung in der Papierchromatographie 427
Pipettengerät, Multipipettengerät für die Papierchromatographie 428
Plasma, Bestimmung von Corticosteron und Hydrocortison 460; von Corticosteron und Hydroxycorticosteron 461
Platin, Verhalten der Wolframelektrode bei Schaltung gegen Platin 436
Polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen (Schwabe) 446 [L]; Eignung von

Polyvinylpyrrolidon zur Unterdrükkung von Maxima 436; Verbesserung der Heyrovský-Anordnung zur Aufnahme von Differenzpolarogrammen 435
Polyäthylen, Bestimmung von Methylgruppen 147, 152
Polyäthylenglykol 600 und 1500, stationäre Phasen in der Gaschromatographie 240, 259
Polybutadiene, Untersuchung im Infraroten 143
Polymorphie des Resorcins, IR-spektroskopische Untersuchung 127
Polyvinylchlorid - Weichmacher - Systeme, quantitative Infrarot-Messungen 155
Polyvinylpyrrolidon, zur Unterdrückung von Maxima in der Polarographie 436
Pregnan-3,20-dion, R_f-Wert 460
Progesteron, R_f-Wert 460
Propan, Massenspektrum 340, 361
Propanole, Lösungsmittel bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Gallium 390
Propionsäure, Bestimmung von β- und α-Chlorpropionsäure in Gemischen mit Propionsäure 453
Propylamino - acetophenon - hydrochlorid, IR-Untersuchung 84
Propylanilin, Untersuchung durch Kernresonanz 201
Propylenglykolcarbonat, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
Propylenglykolsulfit, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
4-n-Propylheptadecan, IR-Spektrum 151
Protactinium, Abtrennung 428
Protonenresonanz, als Hilfsmittel in der Strukturanalyse 177
Prüfröhrentechnik, dampfförmige Reagentien zur Bestimmung organischer Dämpfe und Gase 271
Pseudocumol, Gaschromatographie 240, 311, 322
Purity Control by Thermal Analysis. Proceedings of the international symposium on purity control by thermal analysis, Amsterdam 1957 (Smit) 425 [L]
Pyramidon, Verhalten bei der Präpariermethode in der IR-Spektroskopie 91
Pyren, gaschromatographische Bestimmung 322
Pyridin, Nachweis in verschiedenen Lösungsmitteln 34; gaschromatographische Bestimmung 168
Pyridin-2-aldoxim, zur Bestimmung von Eisen 399
2,2'-Pyridoin, Verhalten bei der KBr-Präpariermethode in der IR-Spektroskopie 93
4-(2-Pyridylazo)-resorcin, Reaktion mit verschiedenen Metallen 443

Quarz-Spektralphotometer, zur Messung der UV-Absorption 56
Quecksilber, Bestimmung 444; mit Hilfe des Selenites 381; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405

Radioaktive Ionen, papierelektrophoretische Trennung 430
Radioaktive Mineralsalze, Gerät zur Konzentrierung in der Papierchromatographie 427
Radiochemische Reinheit, Verwendung der Papierelektrophorese zur Bestimmung 431
Radio-Gaschromatographie neutronenbestrahlter Alkylhalogenide 301
Radiometrische Titrationen mit $[^{60}Co(CN)_6]^{3-}$-Ionen 438
Radio-Papierchromatogramme, automatische Auswertung 429
Raman-Effekt, neuere Gesichtspunkte zur analytischen Anwendung 29
Raman-Spektren, Einrichtung zur Aufnahme von Festkörpern 43
Ratten, Funktionsprüfung der Nebennieren 460
Reagentien, dampfförmige Reagentien zur Bestimmung organischer Dämpfe und Gase 271
Reaktionen, Mechanismus induzierter Reaktionen 439
Redoxkinetische Titrationen 438
Reproduzierbarkeit von Spektralbestimmungen, Verwendung eines Entladungsschwingkreises 425
Resonanz-Ramaneffekt in der Analyse 34
Resorcin, IR-spektroskopische Untersuchung der Polymorphie 127
Rhesusaffen, Funktionsprüfung der Nebennieren 460
Ringofenmethode, zur Bestimmung verschiedener Metallionen 441
Rohbenzol, Untersuchung 167
Rotationsisomerie bei 2-substituierten Äthanolen 106
^{86}Rubidiumchlorid, Bestimmung der radiochemischen Reinheit 431
Rundfilterentwicklungsgerät in der Papierchromatographie 429
Ruthenium, Bestimmung und Abtrennung als Sulfid 441
Ruthenium-106, Trennung von Strontium-90 432

Säugetier-Tyrosinase, Abtrennung 463
Säulen, Verschließen kleiner Säulen in der Säulenchromatographie 427
Säulenchromatographie, allgemeine Methode zur Registrierung von Zonen in der Chromatographie mit flüssigen Eluenten 427; Vorrichtung zum Verschließen kleiner Säulen 427
Säurechloride, Verseifung bei der KBr-Präpariermethode in der IR-Spektroskopie 85
Säuren, thermometrische Titration einbasischer schwacher Säuren 442; Löslichkeit organischer Lösungsmittel in Mineralsäuren 440
Salicylsäure, zur Bestimmung von Nitroguanidin 452
Salzsäure, Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430; Nachweis von Pyridin 34
Sauerstoff, UV-Absorption 62; Bestimmung in organischen Verbindungen 450
Schallbogen, Anwendung zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit von Spektralbestimmungen 425
Schnellanalyse von Zementen, Universalgerät 420
Schwefel, Bestimmung gemeinsam mit C, H und Halogenen 448
Schwefel-35, Bestimmung der radiochemischen Reinheit 431
Schwefelkohlenstoff, gaschromatographische Bestimmung 168
Schwefelsäure, Bestimmung neben organischen Sulfonsäuren 456
Schwefeltrioxyd, Bestimmung in Zementen 422
Selen, Abtrennung von Strontium, Calcium oder Magnesium 441; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Selenite, bei der Bestimmung von Metallen 381
Serum, Untersuchung der Steroidhormone im menschlichen Serum 460
Silber, Bestimmung mit Hilfe des Selenites 381; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Silicat, Einfluß auf die Titration von Phosphat 416
Siliconöl, stationäre Phase in der Gaschromatographie 240, 259
SO_3, Bestimmung in Zementen 422
Sorbit, Bestimmung in Gegenwart von Kohlenhydraten 455
Spektralanalyse in der Kriminalistik 464
Spektralbestimmungen, Anwendung eines Entladungsschwingkreises zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit 425
Spektralphotometer zur Messung von Fluorescenzspektren 1
Spektroskopie, Mikrowellenspektroskopie für qualitative und quantitative Analyse 19
Squalan, stationäre Phase in der Gaschromatographie 259
Stationäre Phasen, Kennzeichnung der Trennwirkung in der Gaschromatographie 239; „Polarität" in der Gaschromatographie 256
Steinkohlenteer, gaschromatographische Untersuchung 317
Steinkohlenteerderivate, gaschromatographische Analyse 317
Steroide, Nachweis drei- und vierfach substituierter Doppelbindungen 56; Bestimmung phenolischer Steroide in 3-Ketosteroiden 462
Steroidhormone, Untersuchung im Serum 460
Stickstoffdioxyd, Intensität der Raman-Linien in verschiedenen Lösungsmitteln 36
Stickstoffhaltige Substanzen, Bestimmung von Metallen 449
Stöchiometrie, Einführung (Nylén-Wigren) 423 [L]
Stoffwechselversuche, Möglichkeit der geeichten Regulierung der Durchströmung 408
Strontium, Trennung von Strontium-89 und Strontium-90 432; Abtrennung von Arsen, Antimon, Tellur, Selen oder Molybdän 441; von Rutheniumund Indiumsulfid 441; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Strontium-90, Bestimmung der radiochemischen Reinheit 432; Trennung von seinen Verunreinigungen 432; von Yttrium-90 432
Strukturanalyse durch magnetische Protonenresonanz 177
Strukturermittlung, Theoretische Grundlagen und Methoden der Strukturermittlung im Molekülbau (Schulze) 424 [L]
Styrol, Gaschromatographie 168, 311
Substanzveränderungen bei der KBr-Präpariermethode 81
Sulfat, Bestimmung in Zementen 422; Einfluß auf die Titration von Phosphat 415; auf die Eisenbestimmung 406; Bestimmung geringer Mengen von Orthophosphat in Gegenwart von Sulfat 412
Sulfhydrylgruppen, Einfluß auf die Gerüst-, Deformations- und Valenz-

schwingungen von 2-substituierten Äthanolen 108
Sulfid, zur Metallbestimmung 441; thermogravimetrisches Verhalten des Niederschlages mit Iridium 439
Sulfit, Einfluß auf die Eisenbestimmung 406
Sulfonsäuren, Bestimmung von Schwefelsäure neben organischen Sulfonsäuren 456

Tantal, Abtrennung 428
Tartrat, Einfluß auf die Titration von Phosphat 415; auf die Eisenbestimmung 406
Tartratlösung, Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppen 430
Tauchdocht, in der Papierchromatographie 429
Technische Produkte, Bestimmung von Gallium 396
Teerprodukte, gaschromatographische Analyse 321
Tellur, Abtrennung von Strontium, Calcium oder Magnesium 441; Trennung von Jod-131 von Radiotellur 432; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Temperaturschwankungen, Apparatur zur Messung 445
Testosteron, R_f-Wert 460
Testosteronpropionat, R_f-Wert 460
Tetraäthylenpentamin, als Titrationsmittel für Metallionen 443
Tetrachlorkohlenstoff, Bestimmung 274; Nachweis von Pyridin 34
1-Tetradecen, IR-Spektrum 151
Tetralin, gaschromatographische Analyse 311
Tetramethyläthylen, UV-Absorption 59
Tetramethyl-β-L-arabopyranosid, Retentionsvolumen 455
Tetramethyl-β-D-xylopyranosid, Retentionsvolumen 455
Thallium, flammenphotometrische Bestimmung 387; Einfluß verschiedener Metalle auf die Thalliumbestimmung 394; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2. Bd., 8. Aufl. (Hückel) 446 [L]
Thermal Analysis for Purity Control (Smit) 425 [L]
Thiocyanatlösung, zur Trennung der Zinkgruppe 430
Thioharnstoff, infrarotspektroskopische Untersuchung von Einschlußverbindungen 114
Thioharnstofflösung, Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430
Thioharnstoffverbindungen, Raman-Spektren 53
Thionaphthen, gaschromatographische Analyse 311
Thiophen, gaschromatographische Bestimmung 168
Thiosulfat, Einfluß auf die Eisenbestimmung 406
Thiosulfatlösung, Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430
Thorium, Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Titan, Abtrennung 428; Bestimmung in Zementen 422; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Titan(III)-chlorid, zur Bestimmung von Nitroguanidin 452
Titrimeter, Aufbau und Wirkungsweise eines automatischen lichtelektrischen Titrimeters 445
o-Tolidin, chronopotentiometrische Bestimmung 437
Toluol, Gaschromatographie 168, 240, 311, 322
Tonerde, Bestimmung von Gallium 397
N,N,N-Triäthyl-benzamidium-perchlorat, Herstellung 210
Triäthylenglykol, zur Trennung von 17-Ketosteroiden 460
Trichloressigsäure, thermometrische Titration 442
1-Tridecen, IR-Spektrum 151
1,3,5-Trimethylbenzol, gaschromatographische Bestimmung 168
2,4,6-Trimethylphenole, gaschromatographische Abtrennung 457
Trimethylsilyläther, gaschromatographische Trennung von Phenolen 457
Tyrosinase, Trennung der Säugetiertyrosinase 463

n-Undecan, gaschromatographische Analyse 311
Uran, Reaktion mit 4-(2-Pyridylazo)-resorcin 443; Abtrennung 428; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Urin, Bestimmung der neutralen Ketosteroide 459; siehe auch Harn
UV-Absorption, Messung in normalen Quarz-Spektralphotometern 56

Valamin, IR-Untersuchung 84
Vanadat, Einfluß auf die Titration von Phosphat 416
Vanadium, Einfluß auf die Chrombestimmung 384; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405

Verdampfung des Lösungsmittels bei der KBr-Methode in der IR-Spektroskopie 86
Vergleichsstandards, zur Messung von Fluorescenzspektren 1
Veronal, Verhalten bei der KBr-Präpariermethode in der IR-Spektroskopie 91
Verseifung bei der IR-Spektroskopie mit der KBr-Präpariermethode 85, 86
Vinylacetat, Raman-Linien 35
Vinylbromid, Untersuchung durch Radio-Gaschromatographie 307
Vitamin A-acetat, Raman-Linien 35
Voltammetrie, Verhalten der Wolframelektrode in inerten Elektrolyten und bei der Schaltung gegen Platin 436

Wärmeleitfähigkeitsmesser, in der Gaschromatographie 232
Wasser, Lösungsmittel bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Gallium 390; Mischindicator zur visuellen Endpunktsanzeige bei Wasserbestimmungen nach KARL FISCHER 445; Reaktionen bei der KBr-Präpariermethode in der IR-Spektroskopie 85, 426; Nachweis von Pyridin 34
Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, 2. Aufl. (EBERIUS) 425 [L]
Wasserstoff, Trennung des o- und p-Wasserstoffs 222; Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 446; Schnellbestimmung in stark flüchtigen organischen Flüssigkeiten 446; Bestimmung in P- und S-haltigen Verbindungen 447; gemeinsam mit C, S und Halogenen 448; Einfluß auf die Gerüst-, Deformations- und Valenzschwingungen von 2-substituierten Äthanolen 108
Weichmacher-Systeme, Messungen an Polyvinylchlorid-Weichmacher-Systemen 155
Weinsäure, Elektrolytlösung zur Trennung der Zinkgruppe 430
Wismut, Bestimmung 441; in organischen Verbindungen 449
Wolfram, Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Wolframat, Einfluß auf die Titration von Phosphat 416
Wolframelektrode, Verhalten in inerten Elektrolyten und bei der Schaltung gegen Platin 436

Xanthurensäure, Bestimmung im Harn 462
Xenon, Adsorptionsenergie 221
o-Xylol, gaschromatographische Bestimmung 322
Xylole, Infrarotspektren 123; gaschromatographische Bestimmung 168, 240, 311; gaschromatographische Trennung von m- und p-Xylolen 456

Yttrium-90, Abtrennung von Strontium-90 432

Zemente, Universalgerät zur Schnellanalyse 420; Bestimmung von Al, Fe, Ti und SO_3 422
Zink, Bestimmung 441, 444; radiometrische Bestimmung 438; Abtrennung 430; Bestimmung neben Calcium und Magnesium 444; Bestimmung in organischen Verbindungen 449; Einfluß auf die Eisenbestimmung 406
Zinkblende, Bestimmung von Gallium 397
Zinkgruppe, papierelektrophoretische Trennbarkeit 430
Zinn, Bestimmung 441; Einfluß auf die Eisenbestimmung 405
Zirkonium, Abtrennung 428; Einfluß auf die Eisenbestimmung 406
Zucker, elektrophoretische Untersuchung 457
Zwetschgenwasser, Gaschromatogramm 329